ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 JUILLET 1938.

PRÉSIDENCE DE M. AIMÉ COTTON.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** adresse ampliation du décret, en date du 30 juin 1938, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **Thomas Hunt Morgan** pour occuper la place d'Associé étranger vacante par le décès de Lord *Rutherford*.

Il est donné lecture de ce décret.

MICROBIOLOGIE. — *Influence des* inoculations protégées *sur l'accession à la virulence et sur la morphologie du bacille typhique.* Note [1] de M. **Hyacinthe Vincent**.

J'ai précédemment décrit une méthode nouvelle d'inoculation permettant de vaincre, dans un grand nombre de cas, la résistance que peuvent présenter les animaux de laboratoire à l'égard de certains microbes pathogènes [2]. C'est ainsi qu'il a été possible d'obtenir, par son emploi, la mort du cobaye, en 6 heures, avec infection généralisée, par un streptocoque d'origine humaine : on sait que ce microbe a très peu d'action sur le cobaye (Manfredi et Traversa).

Dans le feutrage constitué par le tampon de coton qu'elle imprègne, la culture introduite dans le péritoine de l'animal est soustraite à l'influence

---

(1) Séance du 4 juillet 1938.

(2) H. Vincent, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 150.

bactéricide des phagocytes et, dans une grande mesure, à celle des humeurs. Le tampon est lui-même enclos dans un cylindre de verre ouvert à ses deux extrémités. Grâce à cette protection, on facilite la prolifération du microbe en milieu vivant et son adaptation progressive, souvent rapide, à la vie pathogène par formation de générations bactériennes de plus en plus toxiques et virulentes.

Lorsque la culture initiale n'a qu'une faible activité ou si l'animal lui est trop réfractaire, il convient de neutraliser d'emblée cette résistance en recourant à des charges microbiennes plus fortes. A cet effet on utilise des tampons plus volumineux inclus dans des cylindres de verre de 5^{cm} de longueur sur 2^{cm} de diamètre. On peut même introduire dans le péritoine des animaux plusieurs de ces cylindres. Enfin on peut simultanément affaiblir la résistance de l'animal lui-même par les moyens habituels. Pour aider, en particulier, à la multiplication du bacille typhique, on injecte dans le péritoine du cobaye, soit 1^{cm^3} de solution de NaCl à 10 pour 100, pour 100^g du poids de l'animal, soit 2 ou 3^{cm^3} de culture filtrée de streptocoque.

Les expériences qui suivent ont été faites avec le bacille typhique et le bacille paratyphique A. Il est possible d'étudier au microscope, par l'examen du liquide péritonéal, les phases successives de l'infection. Au début, polynucléose et phagocytose des bacilles issus du foyer d'infection. Ensuite émission de bacilles plus actifs et plus toxigènes, échappant à la défense leucocytaire. Dans la troisième phase, la phagocytose est nulle. Par contre, on observe une prolifération intense des bacilles qui envahissent non seulement le péritoine, mais encore le sang et tous les viscères, entraînant la mort rapide, parfois presque foudroyante de l'animal.

Pratiquées en série, par transfert direct du même cylindre inoculateur (le tampon étant, chaque fois, imbibé d'un peu de bouillon neuf additionné de $1/10^e$ de sérum de cheval), les inoculations protégées manifestent généralement leur maximum d'effet pathogène dès le troisième ou le quatrième passage. Le cobaye inoculé est déjà inerte au bout de 2 heures. Sa torpeur devient bientôt totale. Si on le renverse sur le flanc, il est incapable de se relever et meurt dans cette position. A l'autopsie, il existe peu de lésions. Le péritoine contient 2 à 3^{cm^3} d'un exsudat presque translucide, souvent visqueux ([3]), extrêmement pauvre en leucocytes, mais renfermant

([3]) Ce liquide péritonéal visqueux contenait, après hydrolyse sulfurique, environ $1^g,50$ de sucres réducteurs pour 1000.

une quantité extraordinaire de bacilles. Stérilisé par agitation répétée avec un peu d'éther qu'on laisse en contact avec lui pendant 40 minutes, puis débarrassé de l'éther par aspiration à la pipette et chauffage du mélange à 40° pendant quelques minutes, le liquide péritonéal injecté aussitôt après, se montre toxique : il tue le cobaye de 200^g à la dose de 0$^{cm^3}$,75 et la souris, à la dose de 0$^{cm^3}$,1 à 0$^{cm^3}$,2. Quatre ou cinq gouttes injectées dans le cerveau du lapin de 1800^g amènent sa mort en 24 à 36 heures.

Dans des recherches déjà anciennes, j'ai montré qu'on peut conférer à des bactéries indifférentes (*B. mesentericus*, *B. subtilis* etc.) un haut pouvoir pathogène et toxigène, et que cette transformation s'accompagne de modifications intéressantes, morphologiques et culturales, de ces microbes. Ils donnent sur gélose des cultures absolument lisses ([1]).

Le bacille typhique, dont on a renforcé la virulence par la méthode des inoculations protégées, présente aussi certains aspects morphologiques spéciaux. Il est très court, immobile, dépourvu de cils, dans l'exsudat péritonéal. Celui-ci, étalé sur lame et desséché lentement, à froid, sans réactif fixateur ou coagulant, montre, après coloration par le liquide de Ziehl au cinquième, un très grand nombre de bacilles entourés d'une auréole ou d'une capsule non colorée et très nette. A côté de ceux-ci d'autres bacilles offrent une apparence normale, non auréolée. Tous sont de dimensions inférieures à celles des bacilles habituels.

On ne peut affirmer avec certitude que l'aspect auréolé, si insolite, du bacille typhique, lorsqu'il est ainsi cultivé *in vivo* dans le péritoine du cobaye, répond à des capsules véritables. Les méthodes de coloration autres que l'emploi du liquide de Ziehl ne les mettent pas en évidence. D'autre part l'aspect auréolé n'est pas observé dans le péritoine du lapin.

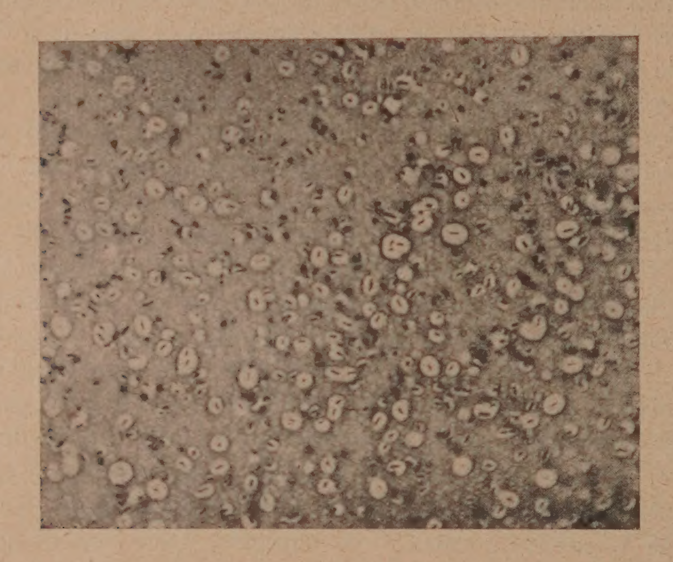
Notons cependant que, lorsque l'inoculation directe de l'exsudat péritonéal se manifeste très virulente et rapidement mortelle, les préparations microscopiques montrent la présence *presque exclusive* de ces mêmes

---

([1]) H. VINCENT, *Annales de l'Institut Pasteur*, 12, 1898, p. 785, et *Titres et Travaux scientifiques*, 1918, p. 107. Il est signalé que les cultures sur agar de ces deux saprophytes sont devenues « *humides et glacées comme celles du bacille d'Eberth* ». En outre, les cultures en sac étaient « *de consistance visqueuse* » et les bacilles examinés au microscope « *étaient enfermés dans une sorte de gangue muqueuse* ». Ces modifications importantes, aujourd'hui classiques, survenant en fonction de la virulence acquise des agents pathogènes, ont, en conséquence, été observées depuis longtemps. Il m'a paru utile de le rappeler.

bacilles entourés d'une zone claire souvent épaisse; il n'existe aucune réaction leucocytaire.

Réensemencés en bouillon ordinaire, ces bacilles y récupèrent tous leurs



caractères morphologiques habituels (dimensions, cils), ainsi que leur mobilité. En outre, à l'inoculation, ils ont perdu une forte partie de leur virulence et de leur toxicité. C'est donc la culture *in vivo* telle qu'on vient de la décrire, qui éveille le mieux ces deux propriétés caractéristiques.

Quelle que soit l'interprétation qu'on peut leur donner, il paraît vraisemblable que les formes auréolées ou capsulées du bacille typhique sont l'expression ou la matérialisation (jusqu'ici non réalisées) du type Vi, avec antigène d'enveloppe, de ce microbe pathogène.

J'ai répété les expériences qui précèdent avec le bacille paratyphique A. Elles ont donné des résultats en tous points identiques à ceux du bacille typhique.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations de la couleur chez le Jonc et la Bourrache placés en sol calcaire.* Note de M. **Lucien Daniel.**

Parmi les facteurs qui agissent sur la couleur des plantes, on peut citer le calcaire sous ses diverses formes. J'ai observé deux cas très curieux de l'influence du mortier désagrégé sur le *Juncus capitatus* et le *Borrago officinalis.*

A l'époque où je recueillais des matériaux pour ma thèse (1888-1890), j'avais, au repos de la végétation, déterré une grande partie d'une grosse touffe de *Juncus capitatus* poussant dans un terrain marécageux argileux. La partie laissée en place me servait de témoin. Le reste fut planté, au début de mars, dans de la terre mélangée de nombreux débris de mortier très émietté, contre un mur exposé à l'Est. Ce jonc poussa lentement malgré de fréquents arrosages et ses tiges restèrent courtes et stériles. Ce résultat était à prévoir, mais il s'en produisit un autre sur lequel je ne comptais pas : ces tiges se panachèrent circulairement et présentèrent des anneaux verts et des anneaux blancs superposés. Je constatai que le pied témoin avait des tiges fertiles bien développées et de couleur normale.

Malgré sa prospérité très diminuée, le jonc panaché se maintint vivant grâce à des soins appropriés et donna les années suivantes des tiges panachées. Je le divisai à la troisième année de son existence et j'en portai deux touffes au Laboratoire de Fontainebleau où elles se sont maintenues panachées jusqu'au jour où un nouvel aide de culture non prévenu les enleva comme des mauvaises herbes et les mit au fumier. Leur panachure, leur infertilité et leur nanisme s'étaient maintenus dans cette station comme dans la première. Donc l'*hérédité végétative* de ces variations s'était montrée complète pendant la durée des observations, en deux stations différentes.

La Bourrache, plante de décombres, est commune au bord de la mer. A Erquy (Côtes-du-Nord) un mur de clôture fut établi en ciment le long d'un chemin. Des débris de mortier mêlés de cailloux de taille variée furent ramassés en une sorte de monticule irrégulier en pente douce jusqu'à la rencontre du sol normal. Il y a quatre ans, en mars, je semai sur ces débris de mortier de nombreuses graines de Bourrache que j'avais récoltées l'année précédente sur des plantes normales à fleurs bleues et à tiges et feuilles d'un vert légèrement pâle.

Ma surprise fut grande en voyant les jeunes plantes, poussant sur le

mortier presque pur, donner des feuilles et des tiges plus velues, plus pâles que celles des pieds normaux, avec des fleurs complètement blanches. Ce cas d'albinisme existe quelquefois et est plus fréquent au bord de la mer. Ce qui était remarquable et montrait bien qu'il s'agissait d'une action du calcaire, c'est que les pieds de semis germés sur la partie non calcaire du sol voisin, étaient semblables au pied originel. Il y avait entre ces deux extrêmes, selon les proportions relatives du calcaire et de la terre végétale, des pieds à teinte intermédiaire à des degrés divers entre la forme primitive et la forme albine. J'ai sélectionné cette forme. Bien isolée, elle s'est maintenue par semis à Erquy et à Rennes. Il y a eu là un cas d'*hérédité sexuée* très nette dont je me promets d'étudier la durée.

Les deux cas que je viens de signaler permettent de comprendre la fréquence plus grande de la chlorose, de la panachure et de l'albinisme au bord de la mer, fait connu depuis longtemps. Il s'explique par la présence de coquilles dans les sables éoliens qui sont transportés par le vent à des distances plus ou moins grandes du rivage, ainsi que par l'emploi, dans les cultures, des marnes ou des algues calcaires.

M. **Aimé Cotton** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de MM. R. Jouaust, M. Picard et R. Hérou, *Détermination de l'Unité de Résistance du système électromagnétique C. G. S.* (Travaux du Laboratoire Central d'Électricité), pour lequel il a écrit une *Préface*.

M. **Jules Richard** fait hommage à l'Académie de trois fascicules des *Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par* Albert Ier, *prince souverain de* Monaco :

Fascicule XCVI. *Éléments des faunes terrestre et d'eau douce recueillis pendant les croisières du* Prince Albert de Monaco *et étudiés* par divers auteurs.

Fascicule XCVII. *Mémoires sur les Crustacés et Pycnogonides des croisières du* Prince Albert de Monaco par divers auteurs.

Fascicule XCVIII. *Recherches de Physiologie comparée* faites à bord de la Princesse Alice par Paul Portier.

M. **Albert F. Blakeslee** fait hommage à l'Académie des tirés à part de notes publiées par lui, en divers recueils, sur les *Chromosomes*.

NOMINATIONS.

M. **A. de la Baume Pluvinel** est désigné pour représenter l'Académie aux cérémonies du *Millénaire de Gerbert* (*le pape Sylvestre II*) à Aurillac, du 17 au 31 juillet 1938.

ÉLECTIONS.

M. **Carl Osten Bergstrand** est élu Correspondant pour la Section d'Astronomie en remplacement de M. *L. Picart* élu Membre non résidant.

COMMISSIONS.

La Commission de la fondation Villemot pour l'année 1938, constituée conformément au règlement, comprendra : MM. **A. Cotton**, **A. Béhal**, **Ém. Picard**, **A. Lacroix**; **E. Cartan**, **J. Drach**, **C. Maurain**, **J. Tilho**, **L. Cayeux**, **L. Blaringhem**, **L. Lapicque**, **M. Caullery**, **P. Portier**, **M. de Broglie**, **C. Camichel**, **R. Esnault-Pelterie**.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Gouvernement de la Martinique. *Le Service Météorologique et de Physique du Globe de la Martinique* (*Antilles françaises*).

2° Institut international de Chimie Solvay. Sixième Conseil de Chimie tenu à l'Université de Bruxelles du 4 au 9 octobre 1937. *Rapports et discussions sur les Vitamines et les Hormones.*

3° Ladislas Gorczyński. *La durée d'insolation et la nébulosité de Nice et du Littoral méditerranéen.*

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur la représentation des nombres par une somme de s carrés non nuls et distincts.* Note de M. **Gaston Bennetoн**, présentée par M. Paul Montel.

1. On sait que tous les nombres entiers suffisamment grands peuvent être représentés par une somme de s carrés non nuls et distincts, lorsque s est un nombre fixé au moins égal à 5; que tous les nombres impairs suffisamment grands peuvent être représentés par une somme de quatre carrés non nuls et distincts.

Les énoncés qui suivent, nouveaux à notre connaissance, donnent la limite exacte ou approchée, à partir de laquelle cette représentation est possible.

2. Voici d'abord des propositions qui concernent les sommes de quatre carrés :

Tous les nombres non divisibles par 4 et supérieurs à 157 sont des sommes de quatre carrés, non nuls et distincts.

Tous les nombres non divisibles par 8 et supérieurs à 412 sont des sommes de quatre carrés, non nuls et distincts.

Parmi les x premiers nombres entiers positifs, ceux qui ne peuvent être représentés par une somme de quatre carrés non nuls et distincts sont au nombre de

$$\frac{35}{\log 4}\log x + O(1), \tag{1}$$

où $O(1)$ reste borné lorsque x augmente indéfiniment.

3. Dans le cas où s est au moins égal à 5, désignons par l_s le plus grand nombre qui ne peut être représenté par une somme de s carrés non nuls et distincts. Lorsque s surpasse ou égale 30, on a l'inégalité

$$l_s < \frac{s^3}{3} + \frac{31}{2}s^2 + \frac{1441}{6}s - 8426.$$

D'autres résultats plus précis sont obtenus dans le cas où s est inférieur à 30.

Reprenant le cas où s est suffisamment grand, on peut montrer que

$$l_s = \frac{s^3}{3} + \frac{s^2}{2} + o(s^2),$$

où, suivant la notation habituelle, le quotient de $o(s^2)$ par s^2 tend vers zéro lorsque s augmente indéfiniment.

4. Des résultats analogues sont obtenus dans le problème de la représentation des entiers par une somme de s carrés non nuls, distincts et premiers entre eux dans leur ensemble. Ainsi :

Toute somme de s carrés non nuls et distincts est représentable par une somme de s carrés non nuls, distincts et premiers entre eux dans leur ensemble, lorsque s est au moins égal à 5.

Toute somme de quatre carrés non nuls et distincts qui n'est pas multiple de 8 est représentable par une somme de quatre carrés non nuls, distincts et premiers entre eux dans leur ensemble.

5. Un problème plus général et moins facile est celui de la représentation des nombres par s puissances $k^{\text{ièmes}}$ positives et distinctes.

Nous désignerons par $l_{s,k}$ le plus grand nombre qui ne peut être représenté par une somme de s puissances $k^{\text{ièmes}}$ positives et distinctes, et par $\lambda_{s,k}$ le plus grand nombre qui ne peut être représenté par s puissances $k^{\text{ièmes}}$ positives, distinctes et premières entre elles dans leur ensemble.

a. $l_{s,k}$ n'existe que si s est supérieur ou égal à une quantité s_0, laquelle est au moins égale à $G(k)$, nombre usuel du problème de Waring.

b. $\lambda_{s,k}$ est égal à $l_{s,k}$ lorsque s surpasse une quantité s_1 (supérieure ou égale à s_0).

Pour $k=2$, $s_0=s_1=5=G(2)+1$.

c. La valeur asymptotique donnée plus haut pour $k=2$ s'étend au cas général

$$l_{s,k}=\lambda_{s,k}=\frac{s^{k+1}}{k+1}+\frac{s^k}{2}+o(s^k) \qquad (s \geqq s_1).$$

6. Les résultats résumés ci-dessus sont obtenus, à l'exception des valeurs asymptotiques et du n° 5, par un raisonnement de caractère élémentaire suivi d'un calcul assez simple. A la base s'y trouvent l'évaluation d'une limite supérieure du nombre des décompositions de n en somme de deux carrés, à savoir $1,1\, n^{0,2}$, et le corollaire suivant du théorème de Jacobi :

Le nombre des représentations d'un entier impair n par une somme de quatre carrés premiers entre eux dans leur ensemble est au moins égal à $8(n+1)$.

Quant aux valeurs asymptotiques, elle sont une conséquence de ce

théorème que permettent d'énoncer de récents travaux de M. E. Maitland Wright ([1]) :

Si s est $\geqq 4\ (k=2)$, *ou si s est* $\geqq (k-2)\,2^{k-1}+5\ (k\geqq 3)$, *tout nombre n suffisamment grand peut être mis sous la forme*

$$n=\Sigma m_i^k \qquad (i=1, 2, \ldots, s),$$

où les m_i sont des entiers distincts *qui satisfont aux inégalités*

$$m_i^k>\left(\frac{1}{s}-\varepsilon\right)n \qquad (\varepsilon \text{ quelconque positif et fixé}).$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une extension de la notion de dérivée.* Note de M. **Kyrille Popoff**, présentée par M. Paul Montel.

Nous avons défini ([1]) la tangente et la normale au point $[x, f(x)]$ de la courbe $y=f(x)$ comme positions limites, pour $u=0$, des axes de l'ellipse, correspondant au moment d'inertie

$$S_2=\int_0^u D^2\,du=\cos^2\alpha\int_0^u u^2\,du$$
$$+2\sin\alpha\cos\alpha\int_0^u u\,f(x,u)\,du+\sin^2\alpha\int_0^u [f(x,u)]^2\,du,$$

où l'on a posé $f(x,u)=f(x+u)-f(x)$.

La considération de la valeur minimum du moment

$$S_1=\int_0^u D\,du=\cos\alpha\int_0^u u\,du+\sin\alpha\int_0^u f(x,u)\,du$$

détermine une droite d'équation

$$(1)\qquad \eta-f(x)=\frac{2\displaystyle\int_0^u f(x,u)\,du}{u^2}(\xi-x),$$

qui, dans le cas où la dérivée existe, tend, pour $u=0$, vers une droite

([1]) *Quart. J. Math. Oxford*, **4**, 1933, p. 37-51, et **7**, 1936, p. 230-240; *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, A. **232**, 1933, p. 1-26.

([1]) *Comptes rendus*, **206**, 1938, p. 1440.

limite qui est la tangente à la courbe. La limite

$$\lim_{u=0} \frac{2\int_0^u f(x, u)\,du}{u^2}, \tag{2}$$

lorsqu'elle existe, détermine ainsi, au moyen du premier moment, une dérivée généralisée de la fonction $f(x)$. Cette dérivée peut exister sans que la dérivée au sens classique existe, comme on le voit sur la fonction $y = x \sin 1/x$, qui admet une dérivée généralisée au moyen du premier moment, pour $x = 0$. On démontre facilement les théorèmes suivants :

Théorème I. — *Soit* $F(x) = \varphi(x) + \psi(x)$. *Si* $\varphi(x)$ *et* $\psi(x)$ *admettent des dérivées généralisées* $\varphi'(x)$, $\psi'(x)$ *au moyen des premiers moments*, $F(x)$ *admettra la dérivée généralisée* $\varphi'(x) + \psi'(x)$.

Théorème II. — *Soit*

$$S(x) = u_1(x) + u_2(x) + \ldots + u_n(x) + \ldots = S_n(x) + R_n(x)$$

une série uniformément convergente dans l'intervalle (a, b) *et supposons que la série*

$$\sigma(x) = u'_1(x) + u'_2(x) + u'_3(x) + \ldots,$$

formée par les dérivées généralisées $u'_n(x)$ *obtenues au moyen des premiers moments soit convergente.* $\sigma(x)$ *sera la dérivée généralisée de* $S(x)$, *si l'on a*

$$\left|\int_0^h R_n(x, u)\,du\right| = \left|\int_0^h [R_n(x+u) - R_n(x)]\,du\right| < A_n h^2, \qquad \text{avec} \quad \lim_{n=\infty} A_n = 0.$$

M. Iaroslav Tagamlitsky nous a signalé le théorème suivant :

Théorème III. — *La limite* (2) *existe certainement si la fonction continue* $f(x)$ *satisfait à la condition*

$$|f(x, h)| = |f(x+h) - f(x)| < Mh, \tag{3}$$

et si, en outre, il existe un nombre positif a *pour lequel l'expression*

$$f(x, h) - ah^{-1}\int_0^h \left(\frac{u}{h}\right)^{a-2} f(x, u)\,du \tag{4}$$

ne change pas de signe lorsque h *varie.*

En effet, l'expression (4) étant, au facteur ah^{-2} près, la dérivée par rapport à h de l'intégrale

$$E(h) = \frac{a}{h^a}\int_0^h y^{a-2} f(x, y)\,dy, \tag{5}$$

dont la valeur absolue reste moindre que M, la valeur de $E(h)$ tend d'une manière monotone vers une limite $E(0)$ lorsque h tend vers zéro. Or, l'existence de la limite (5) entraîne celle de la limite (2) et vice versa. Ces deux expressions étant identiques pour $a=2$, pour le montrer, pour $a \neq 2$, considérons l'identité

$$\frac{2-a}{h^2}\int_0^h y^{1-a}\,dy\int_0^y z^{a-2}f(x,z)\,dz=\frac{1}{h^a}\int_0^h y^{a-2}f(x,y)\,dy-\frac{1}{h^2}\int_0^h f(x,y)\,dy$$

qu'on obtient en changeant l'ordre d'intégration dans l'intégrale double. En admettant l'existence de la limite $E(0)$, cette identité nous donne

$$(2-a)E(h\theta)=2E(h)-\frac{2a}{h^2}\int_0^h f(x,y)\,dy \qquad (0<\theta<1)$$

et

$$\lim_{h=0}\frac{2}{h^2}\int_0^h f(x,y)\,dy=E(0).$$

Pour montrer que la limite $E(0)$ existe et est égale à la limite de (2), lorsque celle-ci existe, il suffit de considérer l'identité

$$\frac{2-a}{h^a}\int_0^h\frac{dz}{z^{3-a}}\int_0^z f(x,y)\,dy=\frac{1}{h^a}\int_0^h y^{a-2}f(x,y)\,dy-\frac{1}{h^2}\int_0^h f(x,y)\,dy.$$

Par exemple, soit x_n une suite dénombrable ayant pour limite zéro. La fonction, nulle pour $x\neq x_n$ et égale à $|x|$ pour $x=x_n$; ou la fonction égale à x^2 pour $x\neq x_n$, à $1/2\,x^2$ pour $x=x_{2k+1}$, à $|x|$ pour $x=x_{2k}$, vérifient les conditions de l'énoncé autour de l'origine. Elles admettent en ce point une dérivée généralisée sans admettre une dérivée ordinaire. Le principe de condensation des singularités permet de donner des exemples où cette particularité se produit en une infinité de points.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les domaines minima dans la théorie des transformations pseudoconformes.* Note [1] de M. **Menahem Schiffer**, présentée par M. Paul Montel.

Un problème de la théorie des T. P. (transformations pseudo-conformes) est de trouver un procédé bien déterminé, qui transforme un domaine d'une classe de

(1) Séance du 4 juillet 1938.

domaines équivalents en un domaine canonique. Deux domaines $\mathcal{B}_1^4$ et $\mathcal{B}_2^4$ seront dits équivalents si $\{0, 0\} \subset \mathcal{B}_n^4$ $(n=1, 2)$ et si l'on peut les représenter l'un sur l'autre par une T. P. (non nécessairement univalente) normée $w=\{w_1, w_2\}$, c'est-à-dire telle que l'on ait $w_k(0, 0)=0$ $(k=1, 2)$, $|\partial(w_1, w_2)/\partial(z_1, z_2)|_{0,0}=1$. M. S. Bergmann [2], considérant ce problème, introduit des domaines minima $\mathfrak{M}_q^4=\mathfrak{M}_q^4(\mathcal{B}^4)$, qui, par une T. P. normée, ne peuvent pas être changés en des domaines ayant un volume inférieur. Il existe toute une classe des domaines $\mathfrak{M}_q^4(\mathcal{B}^4)$, car par une T. P. avec $\left|\dfrac{\partial(w'_1, w'_2)}{\partial(w_1, w_2)}\right|=1$ un $\mathfrak{M}_q^4(\mathcal{B}^4)$ est changé en un autre $\mathfrak{M}_q^4(\mathcal{B}^4)$. Dans quelques cas spéciaux, les $\mathfrak{M}_q^4$ sont univalents, par exemple si $\mathfrak{M}_q^4$ est un domaine cerclé. Dans cette Note, nous donnons des conditions suffisantes pour l'univalence de $\mathfrak{M}_q^4$.

Désignons par **q** l'ensemble de T. P. normées et par **f** les T. P. appartenant à **q** de la forme $w_1=f(z_1, z_2)$, $w_2=z_2$ et univalentes. Nous désignerons par $\mathfrak{M}_f^4(\mathcal{B}^4)$ le domaine minimum qu'on obtient, si l'on ne considère que les T. P. de la classe **f**, et par $\mathfrak{M}_q^4$ le domaine minimum mentionné de M. Bergmann. On peut considérer la question analogue dans le cas des transformations conformes [3]. Du théorème sur la représentation d'un domaine $\mathcal{B}^2$ simplement connexe sur un cercle, il suit que $\mathfrak{M}_f^2=\mathfrak{M}_q^2$ est un cercle. Si l'on veut démontrer ce théorème sans faire appel au théorème de la représentation sur un cercle, il faut montrer que le domaine $\mathfrak{M}^2$, dont l'existence est assurée indépendamment du dernier théorème (B_1, p. 244), est un cercle; ceci a été démontré dans le cas où $\mathfrak{M}_q^2$ est un domaine étoilé et limité par une courbe différentiable (B_2). Nous pouvons montrer que si $\mathfrak{M}_f^2$ est étoilé et borné alors $\mathfrak{M}_f^2=\mathfrak{M}_q^2$ et que pour un domaine $\mathcal{B}^2$ de connexion quelconque on a pour $\mathfrak{M}^2=\mathfrak{M}_f^2$ et $\mathfrak{M}^2=\mathfrak{M}_q^2$

$$(1)\qquad \iint_{\mathfrak{M}^2}(w-w_0)^{-2}\,du\,dv=w_0^{-2}\iint_{\mathfrak{M}^2}du\,dv,\qquad w_0 \subset \overline{\mathfrak{M}}^2,\qquad w=u+iv.$$

Dans le cas de domaines doublement connexes, $\mathfrak{M}_q^2$ n'est pas univalent [4]. Dans le cas des T. P. on sait que, pour chaque $\mathcal{B}^4$ satisfaisant à quelques conditions assez générales, il existe un $\mathfrak{M}_q^4(\mathcal{B}^4)$ (B_3 p. 663). On obtient les résultats suivants :

Nous dirons que le domaine $\mathfrak{A}^4$ satisfait à la condition A si : 1° toute

---

(2) *Math. Annalen*, **86**, 1922, p. 237-277; *Math. Zeitschr.*, **29**, 1929, p. 640-677; *Sitzber. d. Berliner Math. Ges.*, **30**, 1932, p. 11-13; mémoires respectivement désignés par B_1, B_2 et B_3 dans le texte.

(3) Ici nous disons que $f(z)$ est normée, si l'on a $f(0)=0$, $f'(0)=1$ et f est la classe des $f(z)$ normées et univalentes.

(4) Voir Kufareff, *Bull. de l'Inst. Math. de Tomsk*, **1**, 1935-1937, p. 228-241.

intersection $\mathcal{G}^2(z_2^0)$ de $\mathfrak{A}^4$ avec le plan $z^2 = z_2^0$ est un domaine simplement connexe; 2° s'il existe un nombre fini de surfaces analytiques

$$\mathcal{J}_\nu^2 = \mathrm{E}[z_1 = h_\nu(z_2)] \qquad (\nu = 1, 2, \ldots, n) \quad (^2),$$

telles que, pour chaque z_2 pour lequel $\mathcal{G}^2(z_2)$ n'est pas vide, $\mathcal{G}^2(z_2) \cdot \sum_1^n \mathcal{J}_\nu^2$ ne l'est pas; 3° s'il existe un $z_2 = z_2^0$ tel que $\mathcal{G}^2(z_2^0) \cdot \mathcal{J}_\nu^2 \neq 0$ pour tous les ν. Nous disons que $\mathfrak{A}^4$ satisfait à la condition B, si pour chaque couple $\mathrm{P}_k = \{z_1^k, z_2^0\}$ $(k = 1, 2)$, il existe une courbe $\mathcal{C}^1 \subset \mathfrak{A}^4$,

$$\mathcal{C}^1 = \mathrm{E}[z_1 = z_1(s); \; z_2 = z_2^0]$$

joignant les points P_k, dont la longueur est inférieure à $\mathrm{L}\,|z_1^1 - z_1^2|$, $\mathrm{L} < \infty$ ne dépendant que de $\mathfrak{A}^4$.

1. *Si* $\mathfrak{B}^4$ *satisfait à la condition* A, *il existe* $\mathfrak{M}_f^4(\mathfrak{B}^4)$ *satisfaisant aussi à* A. 2. *Si* $\mathfrak{M}_f^4$ *satisfait aux conditions* A *et* B, *on a*

$$(2) \quad \mathrm{I}_{\mathfrak{M}_f^4}[\zeta(w_1, w_2)] = \zeta(0, 0)\,\mathrm{I}_{\mathfrak{M}_f^4}[1], \qquad \mathrm{I}_{\mathfrak{B}^4}[\ldots] = \iiiint_{\mathfrak{B}^4} \ldots \, dx_1\, dy_1\, dx_2\, dy_2,$$

ζ *étant une fonction arbitraire bornée dans* $\mathfrak{M}_f^4$. 3. *Soit* $w^\star = \{w_1^\star, w_2^\star\}$ *la* T. P. *changeant* $\mathfrak{M}_f^4$ *en* $\mathfrak{M}_q^4$; *si* $\mathfrak{M}_f^4$ *satisfait à* A *et* B *et si* $\mathrm{D}^\star = \partial(w_1^\star, w_2^\star)/\partial(w_1, w_2)$ *peut être approchée en moyenne par une suite de fonctions* ζ_n, $|\zeta_n| \leqq \mathrm{M} < \infty$ $(n = 1, 2, \ldots)$, *alors on a* $\mathfrak{M}_f^4 = \mathfrak{M}_q^4$. 4. *Si* $\mathfrak{M}_f^4$ *est étoilé et satisfait à* A *et* B, *alors on a* $\mathfrak{M}_f^4 = \mathfrak{M}_q^4$.

Idée de la démonstration :

1° Pour les T. P. $\{f_1^{(n)}, z_2\}$, on a $\mathrm{I}_{\mathfrak{B}^4}[|\partial f^{(n)}/\partial z_1|^2] \leqq \tau$, si les T. P. donnent des volumes voisins de la limite inférieure. On a donc (B_3, p. 683) $|\partial f^{(n)}/\partial z_1| \leqq \tau \mathrm{K}(z, \bar{z})$, où $\mathrm{K}(z, \bar{z})$ est la fonction noyau de $\mathfrak{B}^4$. Les $\partial f^{(n)}/\partial z_1$ forment donc une famille normale dans $\mathfrak{B}^4$, d'où découle l'existence de $\lim \partial f^{(n_k)}/\partial z_1$ et, en vertu de A, l'existence de $\mathfrak{M}_f^4$.

2° De l'hypothèse A découle l'existence d'une fonction $\psi = \int \varphi\, dz_1$ uniforme dans $\mathfrak{M}_f^4$. De B et du fait que $|\varphi| \leqq \mathrm{M}$ on déduit

$$|\psi(w_1, w_2) - \psi(w_1^{(0)}, w_2)| \leqq \mathrm{LM}\,|w_1 - w_1^{(0)}|.$$

La T. P. $w^1 = \{w_1 - \rho e^{i\chi}\psi(0, 0) + \rho e^{i\chi}\psi(w)/1 + \rho e^{i\chi}\varphi(0, 0), w_2\}$ appartient, pour ρ suffisamment petit et pour tout χ, à la classe **f**, $\mathfrak{M}_f^4$ étant un domaine minimum, on obtient par un calcul simple la relation (2).

3° On a, en vertu de (2),

$$\mathrm{I}_{\mathfrak{M}_q^4}[1] = \mathrm{I}_{\mathfrak{M}_f^4}[|\mathrm{D}^\star|^2] > \mathrm{I}_{\mathfrak{M}_f^4}[|\varphi_n|^2] - \varepsilon_1 \geqq |\mathrm{I}_{\mathfrak{M}_f^4}(\varphi_n^2)| - \varepsilon_1 = |\varphi_n(0,0)|^2\,\mathrm{I}_{\mathfrak{M}_f^4}[1] - \varepsilon_1.$$

4° Dans ce cas, nous approchons $D^*(w_1, w_2)$ par $D^*(\alpha_n w_1, \alpha_n w_2)$, $\alpha_n < 1$, $\lim \alpha_n = 1$. On a, si $\mathfrak{M}^*$ est obtenu par $\mathfrak{M}_f^*$ à l'aide de la contraction $w' = \alpha_n w$,

$$I_{\mathfrak{M}_n^*}[1] = I_{\mathfrak{M}_f^*}[|D^*|^2] > I_{\mathfrak{M}^*}[|D^*|^2] = \alpha_n^4 I_{\mathfrak{M}_f^*}[|D^*(\alpha w)|^2] \geq \alpha_n^4 I_{\mathfrak{M}_f^*}[1].$$

CINÉMATIQUE. — *Extension de la formule d'Euler-Savary au mouvement le plus général d'un solide.* Note de M. **René Garnier**.

1. Lorsqu'un solide T se déplace par rapport à un solide T_1 les surfaces S liées à T occupent par rapport à T_1 des positions dont l'enveloppe est une surface S_1 ; soit M un point de la courbe de contact Γ de S avec S_1 en l'instant *t*. Peut-on déterminer les éléments de courbure de S_1 en M connaissant ceux de S en M et les éléments cinématiques du mouvement ? (Problème I). Réduit à deux dimensions le problème se résout par la formule d'Euler-Savary. G. Kœnigs paraît être le seul géomètre qui ait abordé le problème dans toute sa généralité ([1]); antérieurement ([2]), il avait traité un problème analogue pour les enveloppes C_1 des positions de courbes C, convenablement choisies, liées à T (Problème II).

Pour résoudre I, G. Kœnigs a donné une méthode remarquable qui introduit une construction géométrique et une formule du type Savary. Mais la méthode est inapplicable dans certains cas; de plus, elle ne constitue pas une généralisation entièrement satisfaisante de la formule de Savary. Désignons en effet par $\mathcal{C}$ le complexe des droites *g* de T normales en *t* aux trajectoires de leurs points; la normale commune à S et S_1 doit être une *g*. Cela étant, *une véritable généralisation de la formule de Savary doit être applicable à toutes les surfaces normales à une même droite g* (condition *a*).

Or, dans son mémoire cité plus haut ([1]), G. Kœnigs a considéré comme impossible une telle généralisation : « pour y parvenir (à une loi de correspondance simple entre les courbures) il ne suffirait pas de grouper en un ensemble toutes les surfaces normales à une même droite ». Aussi se borne-t-il aux surfaces S telles que les réglées des normales communes à S et à l'enveloppe S_1 le long de Γ soient tangentes le long de *g*; et à chacun

---

([1]) *Journ. de Math. pures et appliquées.*, 6e série, **8**, 1912, p. 103-158.

([2]) *Savants étrangers*, 35, 1910 (1914), p. 1-215.

de ces groupements correspond une *formule de Savary*; d'ailleurs le trièdre pour lequel la formule est valable varie avec le groupement.

En réalité une telle restriction est inutile, et l'on peut obtenir entre les éléments de courbure des surfaces S et S_1, une relation simple satisfaisant à la condition *a*. Cette relation comprend comme cas particuliers les formules obtenues par G. Kœnigs pour le problème I, et aussi pour le problème II. Elle fournit en outre des résultats nouveaux relativement à la cinématique du solide. Dans cette Note je me bornerai à faire connaître les formules fondamentales.

2. La transformation qui fait passer d'une S à une S_1, d'une C à une C_1 est une transformation de contact T (permutable avec les dilatations). Dans le cas du mouvement d'un plan sur un plan la remarque précédente, combinée avec la formule qui donne l'accélération d'un point du plan mobile montre que les centres de courbure des profils conjugués se correspondent dans une homographie du type parabolique, et par cette voie on retrouve aisément la formule de Savary. Dans le cas le plus général du mouvement d'un solide, adoptons comme repère mobile un trièdre d'origine M et dont l'axe des z coïncide avec g; d'après la théorie des transformations de contact, la relation entre les éléments de courbure de S et ceux de S_1 en M_1 se traduit par une homographie H entre r, s, t, $rt-s^2$ et r_1, s_1, t_1, $r_1t_1-s_1^2$, et *cette homographie constitue la véritable généralisation de la formule de Savary*. Conservons pour les éléments cinématiques du mouvement en M les notations classiques [3] ξ, η, $\zeta(=0)$, p, q, $\zeta'(=d\zeta/dt)$: par deux méthodes différentes (soit en étendant la méthode esquissée plus haut pour le plan, soit par la méthode du trièdre mobile) nous montrons que H *peut s'écrire*

$$\frac{r_1-r}{A^2}=\frac{s_1-s}{AB}=\frac{t_1-t}{B^2}=\frac{-1}{\zeta'+A\xi+B\eta} \tag{1}$$

avec

$$A=r\xi+s\eta+q,\qquad B=s\xi+t\eta-p.$$

La transformation (1), régulière pour $\zeta'\neq 0$, équivaut à une substitution linéaire de diviseurs élémentaires $(\lambda-\zeta')^2$, $(\lambda-\zeta')^2$, $\lambda-\zeta'$. De la forme que nous lui avons donnée résulte aussitôt le fait suivant : pour que S et S_1 aient en M un contact du second ordre, il faut et il suffit que les éléments de courbure de S vérifient $A=0=B$.

(3) Voir par exemple G. Julia, *Cours de Cinématique*, Paris, 1928, p. 34.

Forme canonique de H. — Soit K le pied sur g de la perpendiculaire commune Δ à g et à l'axe hélicoïdal instantané. Dirigeons l'axe des x de T suivant Δ; moyennant une dilatation préalable on peut supposer que S et S_1 sont tangentes en K. On a alors $p=0$, $\xi=0$ et si l'on pose

$$s'=s+\frac{q}{\eta}, \qquad s'_1=s_1+\frac{q}{\eta},$$

les équations de H prennent la forme très simple

$$\frac{r_1 t_1-s'^2_1}{t_1}=\frac{rt-s'^2}{t}, \qquad \frac{s'_1}{t_1}=\frac{s'}{t}, \qquad \frac{1}{t_1}-\frac{1}{t}=\frac{\eta^2}{\xi'}.$$

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Réalisation expérimentale des parois solides exemptes de couche limite.* Note [1] de MM. **Albert Toussaint** et **Moshe Gdaliahu**, présentée par M. Henri Villat.

On sait que l'action du frottement superficiel d'un fluide sur une paroi solide produit une couche limite d'une épaisseur notable. Par exemple, pour un plancher fixe, ayant 6^{m} de longueur dans le sens du courant et pour une vitesse relative de 50 m/sec dans l'air, cette couche limite atteint une épaisseur d'environ 7 à 8^{cm}. L'utilisation d'un tel plancher pour figurer le sol dans les essais en soufflerie, comporte donc une altération importante de l'aérodynamique des éléments du modèle se trouvant dans la couche limite ou dans sa proximité.

Nous avons cherché à supprimer la couche limite en l'aspirant d'une façon appropriée et nouvelle à notre connaissance.

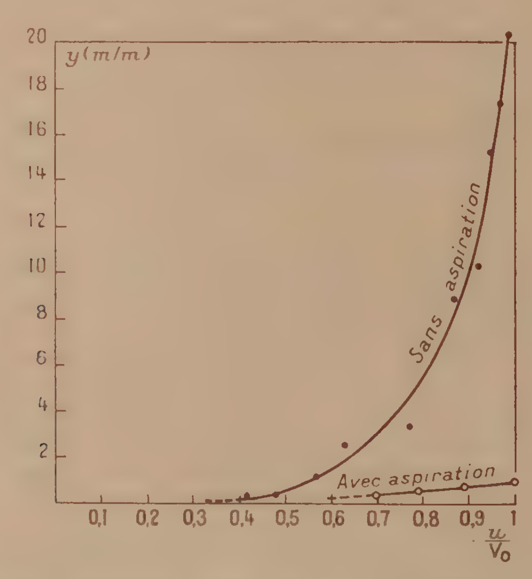
Pour étudier ce mode d'absorption des couches limites, nous avons constitué l'une des parois d'une soufflerie rectangulaire par une tôle perforée recouverte d'un tissu de soie perméable. Le tissu forme ainsi le revêtement intérieur d'un côté de la soufflerie. L'aspiration s'effectue à travers ce tissu et les perforations de la couche de la tôle support.

L'étude anémométrique de la couche limite a été faite avec un micropitot constitué par un tube de 2^{mm} de diamètre extérieur, aplati et effilé jusqu'à une épaisseur extérieure de $0^{mm},41$. Ce pitot était déplacé à l'aide d'un mécanisme permettant d'apprécier le $1/10^{e}$ de millimètre.

[1] Séance du 4 juillet 1938.

Sans aspiration à travers le tissu, l'étude anémométrique montre que la couche limite atteint une épaisseur supérieure à 20^{mm} à la distance de $1^m,80$ en aval de l'entrée de la soufflerie.

Avec aspiration à travers le tissu on constate pratiquement la disparition de la couche limite.



Distribution des vitesses dans la couche limite à $1^m,80$ de l'entrée de la soufflerie.
($V_0 \cong 18,50$ m/sec.)

La figure représente les résultats des mesures des vitesses en la section $1^m,80$ aval mentionnée, pour les deux conditions : sans et avec aspiration. On a porté en abscisse le rapport u/V_0; u étant la vitesse dans la couche limite, V_0 la vitesse générale du courant; en ordonnée, y présente en millimètres la distance à la paroi.

Nous pensons que, suivant le même principe on pourra réaliser des planchers figuratifs du sol, des parois latérales figuratives de l'envergure infinie, des parois de soufflerie, des profils d'ailes sustentatrices et autres éléments d'aéronefs exempts de couche limite.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Une théorie ondulatoire en mécanique céleste.* Note [1] de M. P. CHADENSON, présentée par M. Hadamard.

Le ds^2 de la relativité généralisée définit par ses géodésiques à ds^2 positif le mouvement d'un point matériel de masse infiniment petite. Même dans le cas particulier qui conduit au ds^2 de Schwarzschild, on ne fait donc intervenir que le champ d'un corps central sans se préoccuper du champ de la masse infiniment petite dont la ligne d'Univers va être une géodésique.

En atomistique, c'est ce qui correspond au stade de l'hypothèse de Rutherford; l'introduction, incomplète d'ailleurs, du champ de l'électron planète amène alors la seconde difficulté qui est à l'origine de la théorie quantique, le rayonnement d'énergie au cours de la révolution.

Anticipant sur la vérification complète de ces résultats en relativité généralisée, il nous a semblé, grâce à des approximations sommaires sur le champ central statique du ds^2 de Schwarzschild, qu'on pouvait aussi conclure que l'introduction du champ de la planète conduirait à une dissipation d'énergie, donc à une instabilité sur l'orbite.

A ce stade une hypothèse quantique est donc nécessaire. Comme il importe de conserver la relativité généralisée, on utilisera une théorie de mécanique ondulatoire complètement relativiste que nous exposerons ultérieurement. Pour appliquer la transformation complète de Schrödinger-Dirac, il est d'abord nécessaire d'avoir une forme explicite du ds^2; même avec la forme de Schwarzschild ou de de Sitter, la transformation conduit à des problèmes mathématiques délicats.

En première approximation, on a utilisé un ds^2 qui possède par définition toutes les propriétés métriques et gravifiques des ds^2 einsteiniens, sans vérifier les 10 équations fondamentales. Pour l'obtenir, au lieu de se donner un espace à quatre variables et ses propriétés métriques par essence gravifique, on se donne une loi de gravitation et on cherche l'espace riemanien correspondant. La loi de gravitation simplifiée choisie est homologue à la loi électromagnétique en ce sens qu'elle dérive de la loi de Newton comme l'électromagnétisme dérive de la loi de Coulomb.

Le ds^2 correspondant s'obtient dès l'instant où l'on connaît les équations

---

[1] Séance du 4 juillet 1938.

du mouvement sous la forme d'Euler; dans le cas particulier du champ central sphérique sans rotation, il s'écrit

$$ds^2 = -\left(c^2 - \frac{2\mu}{r}\right) dt^2 + dr^2 + r^2\, d\theta^2 + r^2 \cos^2\theta\, d\varphi^2,$$

où la variable dt correspond au temps cosmique de Schwarzschild.

Ce ds^2 qui contient en première approximation les lois de Newton, puis de Laplace et Poisson, n'introduit en mécanique céleste aucune inégalité séculaire, ni des grands axes, ni des excentricités, ni des longitudes des nœuds, ni des inclinaisons, mais donne une inégalité séculaire de la longitude du périhélie qui, pour Mercure, s'établit à 28",5, chiffre que l'on peut porter à 32" en faisant intervenir la rotation du corps central. Ce ds^2 contient également la déviation des rayons lumineux au voisinage du Soleil ainsi que le déplacement vers le rouge des raies du spectre.

Revenant à la forme différentielle hamiltonienne, avant d'appliquer la transformation de Schrödinger-Dirac, il faut définir la constante quantique. Admettant qu'à l'échelle atomique la loi de gravitation ci-dessus définie reste valable, il s'ensuit, dans l'atome d'hydrogène, que les orbites électroniques satisfont, tant au point de vue électrique que gravifique, à la condition quantique; ces orbites resteraient donc quantiques pour le champ gravifique seul, admettant alors que la longueur d'onde du phénomène ondulatoire soit la même dans les deux cas, on trouve une valeur d'une constante quantique non plus d'action mais de dimensions L^2T^{-1}

$$H^2 = \frac{e^2}{m} \frac{1}{KM} \left(\frac{h}{m}\right)^2,$$

e, charge de l'électron; m, masse de l'électron; h, constante de Planck; K, constante de la gravitation; M, masse du noyau.

Remarquant alors qu'avec une constante des aires de la forme KM au lieu de e^2/m, toutes les conditions quantiques et en particulier la dimension des orbites ne font plus intervenir la masse de l'électron planète, on peut étudier la transformation de Schrödinger-Dirac dans le cas du système solaire.

Pour trouver la loi des orbites, en application du théorème d'Ehrenfest, on recherche l'équation du mouvement du centre de gravité de la probabilité, on retombe alors sur une forme simple qui n'est autre que celle rencontrée primitivement pour le rotateur de Schrödinger avec une loi arithmétique de la forme $n(n+1)$.

Substituant alors à la masse du noyau de l'hydrogène la masse du

Soleil, et utilisant la valeur numérique H trouvée précédemment dans l'atome d'hydrogène, on obtient en centimètres, pour :

$n=1-48.10^{12}$ limite supérieure de l'anneau des petites planètes; $n=2-44.10^{12}$, pour 142.10^{12} valeur moyenne rayon Saturne; $n=3$, 286.10^{12}, pour 284.10^{12} Neptune; $n=4-480.10^{12}$ pour 460.10^{12} Uranus.

Pour aller plus loin, il faut admettre un artifice de nombre quantique $1/2$ qui permet, avec la loi arithmétique $n(n+1)\pm 1/2$, d'obtenir pour $n=1/2-30.10^{12}$, limite inférieure de l'anneau des petites planètes, $n=3/2-78.10^{12}$ pour $77,77.10^{12}$ Jupiter; $n=4+1/2-588.10^{12}$ pour 585.10^{12} Pluton.

En remplaçant la masse du Soleil successivement par celle de Jupiter, de Saturne, d'Uranus et de Neptune, on obtient avec la même facilité une description des orbites des satellites, l'anneau de Neptune étant donné par les deux nombres quantiques $1/2$ et 1, soit $8,3.10^9$ et $13,4.10^9$ au lieu de $7,5.10^9$ et $14,2.10^9$, chiffres observés.

MÉCANIQUE ATOMIQUE. — *Théorie de la radioactivité naturelle et artificielle basée sur la constitution du noyau atomique*. Note [1] de M. **Alex Véronnet**, présentée par M. Henri Villat.

Dans une Note précédente, nous avons vu comment les noyaux de tous les atomes pouvaient se construire, mécaniquement et pratiquement, sur le même modèle que l'enveloppe des électrons extérieurs. Les électrons négatifs y seraient remplacés, sur un réseau analogue de niveaux énergétiques K, L, M, ..., et d'orbites stables, par deux constituants positifs et deux seulement, qui sont les noyaux des deux premiers isotopes de l'hydrogène, H_2^+ et H_3^+, le deuton D et le triton T.

1° *Décomposition fondamentale du triton, qui donne les rayonnements* α *et* β. — En établissant la constitution de ces noyaux atomiques, on constate ce phénomène remarquable que la formule des trois chefs de file des séries radioactives de l'uranium, du thorium et de l'actinium, doit s'écrire, à partir de celle du platine 196 ou 195, en saturant toutes les orbites du niveau P, rien qu'avec des tritons, comme il est indiqué dans les tableaux ci-après.

D'autre part, deux tritons, qui saturent une orbite, étant activés et per-

(1) Séance du 27 juin 1938.

turbés, se décomposent d'après la formule suivante, qui donne la clef de toutes les séries du rayonnement radioactif en rayons α et β,

$$T = PEP.EP = DEP, \qquad 2T = 2D + E + D = \alpha + \beta + D,$$

E électron, P proton, EP neutron.

Les quatre tritons de deux orbites donneront donc 2 α et 2 β, plus deux deutons, qui se fusionneront ensuite pour donner un troisième corpuscule α. C'est précisément cette double décomposition en 3 α et 2 β que nous retrouvons partout sous des formes un peu différentes : trois fois pour les six orbites de la série de l'uranium et deux fois pour les quatre orbites du thorium et de l'actinium, orbites qui doivent être libérées pour arriver au plomb inactif, isotopes 206, 207 et 208.

2° *Tableaux des décompositions radioactives et du rayonnement correspondant.*

	Orbites du niveau P →		P_1.	$P_{2.2}$.	$P_{2.1}$.	$P'_{2.4}$.	Q_1.	$P_{3.1}$.	$P'_{3.1}$.
1.	92 U 238	= 78 Pt 196	+ 2T	2T	2T	2T	2T	2T	2T
	88 Ra 226	= 78 Pt 196	+ 2T	2T	2T	2T	2T	α.β.β.α.α	
	86 Em 222	= 78 Pt 196	+ 2T	2T	2T	2T	DE	(α)	
	82 Ra D 210	= 78 Pt 196	+ 2T	2T	α.α.β.β.α		DE	α.α.β.α.β	
	82 Ra Pb 206	= 78 Pt 196	+ 2T	2D	β.β.α				
2.	90 Th 232	= 78 Pt 196	+ 2T	2T	2T	2T	2T	2T	
	86 Em 220	= 78 Pt 196	+ 2T	2T	2T	2T	α.β.β.α.α		
	82 Th Pb 208	= 78 Pt 196	+ 2T	2T	α.α.β.β.α ou		α.α.β.α.β		
3.	90 Pa II 231	= 78 Pt 195	+ 2T	2T	2T	2T	2T	2T	(β)
	91 Pa 231	= 78 Pt 195	+ 2T	2T	2T	2T	2T	2D	D
	86 Em 219	= 78 Pt 195	+ 2T	2T	2T	2T	β.α.β.α.α		
	82 Ac Pb 207	= 78 Pt 195	+ 2T	2T	α.α.β.β.α ou		α.α.β.α.β		
4.	90 Th 232	= 78 Pt 196	+ 2T	2T	2T	2T	2T	2T	α
	88 Ms Th_1 228	= 6,7 a	+ 2T	2T	2T	2T	2T	DE	β
	89 Ms Th_2 228	= 6,13 h	+ 2T	2T	2T	2T	2T	D	β
	90 Ra Th 228	= 1,90 a	+ 2T	2T	2T	2T	2D	2D	α
	88 Th X 224	= 3,64 j	+ 2T	2T	2T	2T	2D		α
	86 Em 220	= 54 s	+ 2T	2T	2T	2T			α
	84 Th A 216	= 0,24 s	+ 2T	2T	2T	DE			α
	82 Th B 212	= 10,6 h	+ 2T	2T	DE	DE			β
	83 Th C 212	= 61 m	+ 2T	2T	DE	D			β.α
	84 Th C' 212	= 10^{-11} s	+ 2T	2T	D	D			α.β
	82 Th Pb 208	= 78 Pt 195	+ 2T	2T					

3° *Explication des tableaux.* — La première ligne indique les orbites P, où se trouvent les constituants qui fournissent le rayonnement. Le premier indice donne le nombre *k* (quantum azimutal), le second le nombre *q*

(quantum magnétique). Au-dessous de chaque double décomposition d'orbites, on indique la suite du rayonnement α. β qui en résulte. Dans la troisième série, celle de l'actinium, on a ajouté en tête, pour la compléter, un protoactinium n° 2 hypothétique Pa_{II}.

Dans la première série, le radium 88Ra 226 doit se mettre hors série pour la symétrie. Son corpuscule α provient de l'orbite à part Q_1 qui conserve le D et E restant (éléments qui se neutralisent électriquement) pendant toute la double décomposition suivante, orbites $P_{2.1}$ et $P'_{2.1}$. Alors l'α de Q_1 et Pa_2 forme une double décomposition, qui reste d'ailleurs finalement incomplète par la conservation de 2D sur $P_{2.2}$.

La deuxième double décomposition est caractérisée, dans les trois séries, par la variante α, β du terme en C″, isotope du tantale, au lieu de β, α du terme en C′, isotope du polonium.

Le dernier tableau donne la série type, complète et détaillée du thorium.

La radioactivité naturelle des derniers éléments atomiques est expliquée par le fait que le rayon externe de leur noyau rejoindrait le niveau K de l'enveloppe extérieure d'électrons. Les tritons des orbites P, activés par les rayons cosmiques, pénétreraient dans cette enveloppe, d'où perturbations, formation et expulsion des corpuscules α.

4° *Transmutations d'éléments et radioactivité induite.* — Les mêmes perturbations sont produites, sur les constituants du noyau, par les bombardements de protons, neutrons, α, etc. Tous les phénomènes de transformation et de rayonnement s'expliquent par les formules suivantes, où zA représente un atome quelconque de nombre atomique z et de masse A,

$$\alpha = \mathrm{He} = \mathrm{T} + \mathrm{P}, \qquad z\mathrm{A} + \alpha = (z-1)(\mathrm{A}+3) + \mathrm{P}.$$

$$\mathrm{T} + \mathrm{P} = 2\mathrm{D} = \mathrm{He} = \alpha, \qquad z\mathrm{A} + \mathrm{P} = (z-1)(\mathrm{A}-3) + \alpha.$$

$$\mathrm{T} + \mathrm{He} = \mathrm{DN} + 2\mathrm{D} = 3\mathrm{D} + \mathrm{N}, \qquad z\mathrm{A} + \alpha = (z+2)(\mathrm{A}+3) + \mathrm{N}.$$

$$\mathrm{T} + \mathrm{N} = 2\mathrm{D} + \beta = \alpha + \beta,$$

$$z\mathrm{A} + \mathrm{N} = (z+1)(\mathrm{A}+1) + \beta = (z-1)(\mathrm{A}-3) + \alpha + \beta.$$

Il pourra y avoir plusieurs périodes d'expulsion en rayons β, qui dépendront de la position du triton frappé (radioactivité induite).

On aperçoit également dans ces formules la loi de *formation très simple des atomes et de la matière*, à partir des électrons et des protons, par condensation progressive, tout comme dans le monde des étoiles.

CHALEUR. — *Le partage d'un flux de chaleur naissant à l'intersurface de deux milieux limités, en contact imparfait. Paradoxe sur la propagation de la chaleur.* Note de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Aimé Cotton.

Nous avons étudié [1] le problème du partage du flux, lorsque le contact était thermiquement parfait. Le résultat obtenu était qu'alors le flux de chaleur se répartit entre les deux milieux, *à l'instant initial*, proportionnellement à $\sqrt{kc\rho}$ (k et $c\rho$ étant la conductibilité et la chaleur spécifique volumique) ***sans qu'interviennent les conditions aux limites.***

Le problème est beaucoup plus difficile s'il existe entre les deux milieux une résistance de passage R par unité de surface. Nous l'avons résolu dans le cas où les résistances de passage $1/h$ et $1/h'$ de la chaleur vers l'air ambiant sont grandes devant les résistances thermiques propres l/k et l'/k' de ces milieux (ce qui suppose expressément finies les épaisseurs l et l' des milieux).

Soit $(\mathrm{A}\cos\alpha x + \mathrm{B}\sin\alpha x)e^{-\mathrm{M}t}$ la solution simple de Fourier pour le premier milieu, caractérisé par les paramètres l, k, c, ρ, h (l'origine étant prise sur la face libre); une expression $(\mathrm{A}'\cos\alpha' x + \mathrm{B}'\sin\alpha' x)e^{-\mathrm{M}t}$ lui correspondrait dans le deuxième, caractérisé par l', k', c', ρ', h'. Posant $\alpha l = u$, $\alpha' l' = \mu u$, avec $\mu = \sqrt{kc'\rho' l'^2/k'c\rho l^2}$, et $m = \sqrt{k'c'\rho'/kc\rho}$, la fonction trigonométrique relative au premier milieu s'écrit $\mathrm{A}[\cos(ux/l) + (lh/ku)\sin(ux/l)]$, u étant donnée par

$$\begin{aligned} &kuh'l^2(m - \operatorname{tang} u \operatorname{tang} \mu u) + mkuhl^2(1 - m \operatorname{tang} u \operatorname{tang} \mu u) + hh'l^3(m \operatorname{tang} u + \operatorname{tang} \mu u) \\ &\qquad + m\mathrm{R}k^2u^2(u \operatorname{tang} u - h)(mku \operatorname{tang} \mu u - h'l) \\ &= mk^2u^2l(\operatorname{tang} u + m \operatorname{tang} \mu u). \end{aligned}$$

La première racine de cette équation est infiniment petite avec h et h'. *Si μ est entier*, $u \operatorname{tang} u$ est, pour toutes les racines, infiniment petit avec h et h', et l'on peut écrire : $u \operatorname{tang} u \sim l(h + h')/k(1 + m\mu)$.

Pour calculer la valeur initiale du flux dans chacun des milieux, il faut (*loc. cit.*), pour chacun d'eux, calculer la dérivée, à la surface de séparation, du développement de Fourier représentant la distribution des températures en régime permanent. La difficulté provient de la disconti-

---

[1] *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1286.

nuité de cette dérivée. Voici comment on peut faire le calcul, sans expliciter les termes des séries, ni effectuer aucune sommation.

η étant une petite quantité positive, on connaît, dans le premier milieu, au point d'abscisse $(l-\eta)$, la valeur de la dérivée, qui est donnée par le flux Φ en régime permament. Or cette dérivée est

$$\sum\left[-\mathrm{A}\alpha\sin u\cos\alpha\eta+\left(\frac{h}{k}\right)\mathrm{A}\cos u+\mathrm{A}\alpha\cos u\sin\alpha\eta\right],$$

c'est le dernier terme qui introduit la discontinuité. On obtient, en posant

$$\left(\frac{h}{k}\right)\sum\mathrm{A}\cos u-\sum\mathrm{A}\alpha\sin u=\mathrm{Q}\qquad\text{et}\qquad\lim_{\eta=0}\sum\mathrm{A}\alpha\cos u\sin(+\alpha\eta)=\mathrm{N},$$

$$\mathrm{Q}-\mathrm{N}=\frac{\Phi}{k}. \tag{1}$$

En extrapolant le premier milieu au delà de la surface de séparation, la dérivée vaudrait $\mathrm{Q}+\mathrm{N}$, de sorte que le développement relatif au premier milieu a pour dérivée Q, à l'intersurface.

On trouve de même que la dérivée, dans le deuxième milieu, à une petite distance de l'intersurface, a une limite qui s'exprime par N et Q, et la nouvelle quantité $\mathrm{S}=\lim\limits_{\varepsilon=0}\Sigma\mathrm{A}\alpha u\sin u\sin(+\varepsilon)$. Mais les termes de S sont ceux de N, multipliés par $u\,\mathrm{tang}\,u$. Aux infiniment petits près d'ordre supérieur, $u\,\mathrm{tang}\,u$ étant une constante, S se déduit immédiatement de N. Finalement, la dérivée considérée dans le deuxième milieu conduit à la deuxième équation ci-dessous entre Q et N, où Φ' est le flux en régime permanent dans le deuxième milieu

$$\mathrm{Q}+m[1+\mathrm{R}(\mu mh-h'):(1+m\mu)]\,\mathrm{N}\sim\Phi':k. \tag{2}$$

On en déduit Q, et par suite les flux *initiaux* vers chaque milieu. Vers le premier, le flux initial vaut $(\Phi+\Phi'):[m+1+m\mathrm{R}(\mu h-h'):(1+m\mu)]$, ce qui prouve, ($h$ et h' sont petits), que le flux se partage initialement selon la valeur que prend dans chaque milieu le paramètre complexe $\sqrt{kc\rho}:[1+\mathrm{R}l'c'\rho'h:lc\rho(l'c'\rho'+lc\rho)]$. C'est-à-dire, en explicitant la constante de temps T de l'échange de chaleur de l'un des milieux avec l'autre à travers le contact imparfait qui les sépare, et les constantes de temps τ et τ' du refroidissement de chaque milieu dans l'air ambiant, que le partage initial se fait, en première approximation, suivant la valeur de $\sqrt{kc\rho}:(1+\mathrm{T}:\tau)$ dans chacun des milieux.

Si le rapport μ n'est pas entier, l'équation donnant $u\,\mathrm{tg}\,u$ n'est sûrement

vérifiée que pour la petite racine, et le calcul tombe. Mais il faut admettre que, cependant, les conclusions subsistent, car la transmission de la chaleur ne s'accompagnant d'aucun phénomène oscillatoire, et ne pouvant introduire de valeurs critiques, le caractère non entier de μ ne peut intervenir.

Le résultat trouvé, à savoir que la loi du partage *initial* du flux dépend des conditions aux limites, est paradoxal, parce qu'on admet volontiers qu'aux premiers instants les milieux se comportent comme s'ils étaient illimités. Cette opinion, si elle cadre souvent avec les faits, est sans doute simpliste : le phénomène *initial*, en effet, se calcule à partir de *l'état de régime*, alors donc que la propagation a atteint tout le milieu. L'explication du paradoxe doit sans doute être cherchée dans ceci que, à cause du contact imparfait, le problème thermique n'est pas déterminé complètement par la donnée du flux *total* $(\Phi + \Phi')$, le rapport $\Phi : \Phi'$, dans l'état de régime, restant arbitraire. Le problème résolu était donc physiquement mal posé, et le résultat *précis* trouvé cependant pour le partage initial, et qui reste curieux, doit être rattaché, non à un fait physique, mais à une obscure propriété des équations.

Le problème étudié ici n'a rien de commun avec l'autre problème de contact imparfait traité [2] dans une Note antérieure, mais, par contre, il interviendrait dans le montage décrit [3], au cas où celui-ci serait dissymétrique.

ÉLECTRICITÉ. — *Générateurs de haute tension à courant gazeux*. Note [1] de M. **Marcel Pauthenier**, présentée par M. Aimé Cotton.

Études générales. — Avant de poursuivre le perfectionnement des générateurs de haute tension à courant de poussière, il était indispensable d'élucider un certain nombre de questions qui ont été résolues au cours de l'année écoulée.

1° Le transport des *ions purs* par un *courant gazeux*, même en s'aidant d'effets comparables à ceux des lentilles électroniques, ne paraît rien devoir donner pour le moment [2].

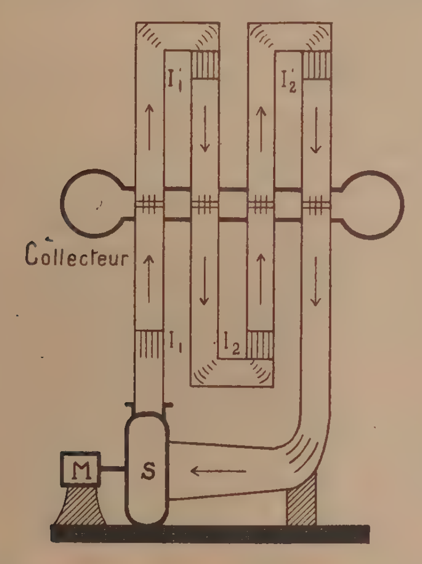
---

(2) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 505.
(3) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 563.

(1) Séance du 4 juillet 1938.
(2) Mme Moreau-Hanot, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1168.

2° Le transport d'ions par *courant de vapeur* (par exemple CCl^4) entre chaudière et condenseur (méthode *a priori* assez séduisante) est sans intérêt pratique, malgré les très grandes vitesses faciles à réaliser par ce procédé (³).

3° Il convient donc de porter son effort sur les aérosols électrisés dont les particules, même très fines, sont des ions très lents par rapport à ceux des gaz et des vapeurs. La masse matérielle de ces particules, après quelques



heures d'usage, est tellement faible que les effets de la force centrifuge sont négligeables dans les conditions normales de fonctionnement, mais la décharge dans le collecteur se fait facilement et complètement sans aucun contact métallique (effet de pointes).

4° Le transport au moyen des particules *liquides* présenterait des avantages. Des recherches se poursuivent actuellement sur cette question ; mais elles ne suspendent plus celles qui se rapportent aux particules solides, tout progrès technique réalisé dans le second domaine pouvant se transporter immédiatement dans l'autre.

5° Pour conduire le courant gazeux nous désirons des tubes en une seule pièce. Le verre spécial ne peut s'exécuter pour les gros diamètres qu'en éléments soudés, et ne convient plus pour les grands débits, non plus que la porcelaine. Un produit à base de bakélite nous a donné de bons

(³) J. Virgitti, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1367.

résultats : un petit générateur d'essai ainsi équipé a fonctionné 400 heures (près de deux millions de décharges) vers 50° sans que la paroi ait perdu ses qualités.

6° Nous avons montré ([4]) que les *tensions* données par les générateurs à poussières sont pratiquement *illimitées*. Mais actuellement les tubes accélérateurs d'ions ne peuvent utiliser que quelques mégavolts. Pour réaliser de grandes puissances dans un domaine utile, il convient donc de gagner du côté des intensités de courant. J'ai vu récemment à Liége, au laboratoire de M. Morand, un générateur ([5]) à courant de poussières qui donne des résultats remarquables puisque, malgré le faible diamètre des tubes, le courant atteint un demi-milliampère tout en restant d'une parfaite régularité. Un perfectionnement notable est d'avoir réalisé un montage à double effet sur une même soufflerie.

Position actuelle de la question. — La même soufflerie dont on utiliserait le débit normal donnerait déjà le milliampère. Aux grandes vitesses aucune particule ne tient aux parois; le courant recueilli est le courant théorique. D'autre part la perte principale de puisssance dans le circuit extérieur à la soufflerie a lieu dans les parties coudées des tubes : le progrès le plus immédiat consistera donc à utiliser des coudes à persiennes, à perte aérodynamique réduite au minimum. Ils sont aujourd'hui bien étudiés. D'où la construction possible de générateurs à n tubes utilisant mieux la puissance motrice de la soufflerie, ce qui conduit par exemple à un schéma de montage figuré ci-contre. Le même courant à $\pm$ 10 KV, suivant le signe du pôle à réaliser, alimente tous les ioniseurs I_1, I_2, I'_1, I'_2.

Nous pensons ainsi, toutes choses égales d'ailleurs, recueillir sur la haute tension plusieurs milliampères pour commencer, soit plusieurs kilowatts à 2 mV. Nous passons donc au bout de deux ans environ du domaine des microampères et des watts (cf. *loc. cit.*) à celui des milliampères et des kilowatts.

Les enseignements de cette deuxième étape pourront nous conduire à des générateurs haute tension à très grande puissance. Remarquons d'ailleurs en terminant que l'*ioniseur à tubes* que nous avons choisi parce qu'il est calculable, n'est pas nécessairement le meilleur ni le plus simple. D'autre part la puissance du courant d'air est encore très mal utilisée puisque, sans

---

([4]) M. Pauthenier et Mme Moreau-Hanot, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1332.

([5]) André Raskin, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1884.

parler de la soufflerie, les *coudes* de la canalisation de gaz n'ont plus aucune nécessité théorique. Il faut évidemment tâcher de se rapprocher de la réversibilité.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la détermination rhéographique de la forme à donner aux collecteurs de haute tension.* Note de M. **Jean Virgitti**, présentée par M. Aimé Cotton.

Il a été indiqué (¹) que, dans la production des hautes tensions avec des générateurs à addition de charges, on n'est généralement limité que par les fuites. Lorsque le champ limite (30 000 volts/cm environ, dans l'air normal) n'est atteint en aucun point du collecteur de forme théorique, ces fuites sont de deux sortes :

1° les unes, qui sont dues aux conducteurs voisins, et qui peuvent être rendues négligeables en prenant les précautions convenables;

2° les autres, qui proviennent des défauts du collecteur utilisé et principalement des orifices pratiqués dans ce collecteur pour la pénétration des

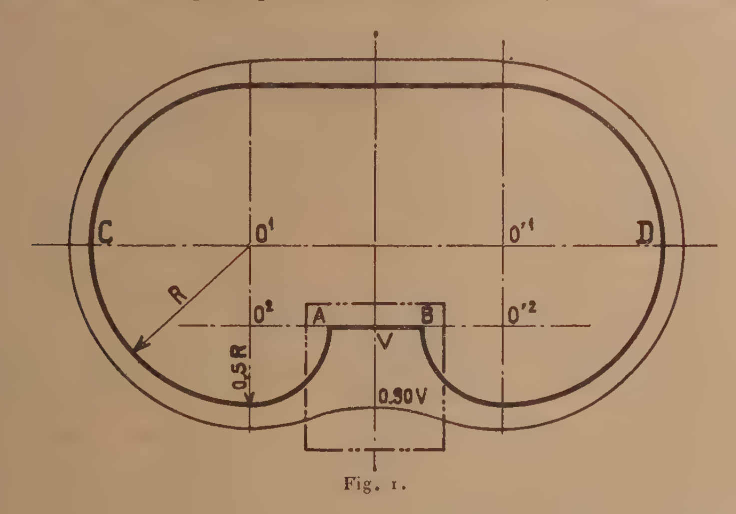


Fig. 1.

tubes-supports à l'intérieur desquels circulent les charges, et qui peuvent être réduites en opérant la pénétration du tube-support dans une région du collecteur où le champ électrostatique est aussi faible que possible.

(¹) M. Pauthenier et Mme Moreau-Hanot, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 929.

Si l'on néglige tout d'abord le champ créé par les charges contenues dans le tube-support, on est conduit à admettre que le collecteur idéal n'est pas la sphère mais le tore.

Pour des raisons de construction, on a été amené à remplacer le tore par des surfaces dérivées; par exemple celle du solide compris entre les deux plans tangents normaux à l'axe et la surface torique extérieure; la péné-

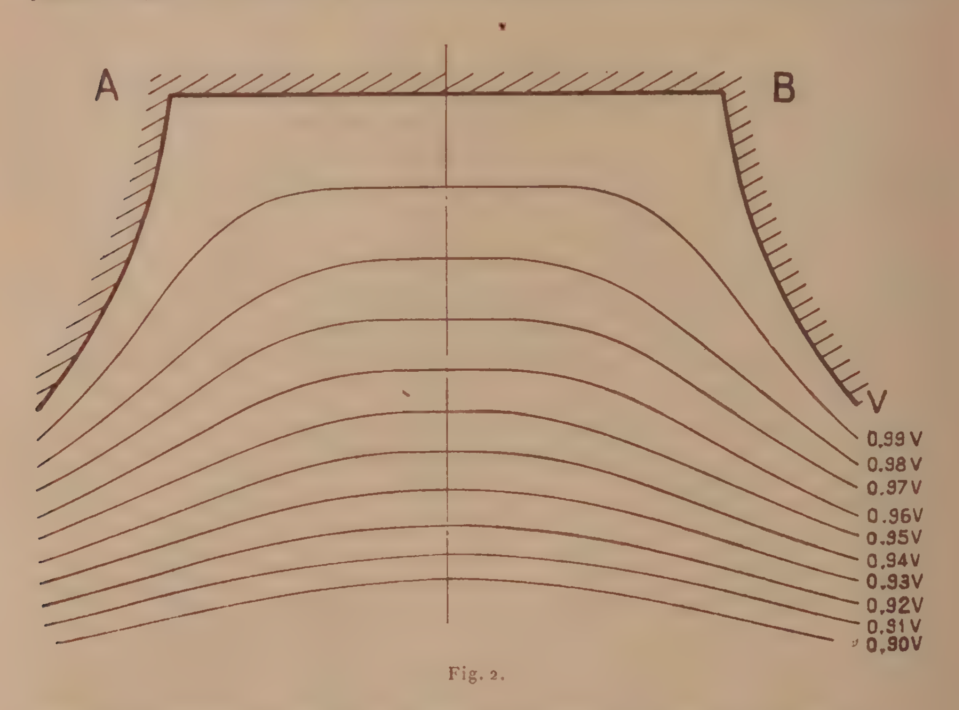


Fig. 2.

tration du support dans le collecteur se faisant suivant la normale à la partie plane où le champ électrostatique est plus faible que dans la région périphérique.

Le champ électrostatique au voisinage d'un tel collecteur peut être calculé, en remarquant que la surface du collecteur envisagée est assimilable à l'une des surfaces équipotentielles existant dans le champ créé par une circonférence portant une charge uniformément répartie [2].

Mais la détermination du champ au voisinage d'un collecteur de forme géométrique moins simple devient rapidement impossible par le calcul.

---

[2] Mme Moreau-Hanot, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1549.

La question se complique encore si l'on tient compte des charges contenues dans le tube-support. Aussi avons-nous pensé à utiliser à cette fin les installations du laboratoire de M. Pérès à l'Institut de Mécanique pour l'application de la méthode d'analogie rhéoélectrique ([3]). Par cette méthode on peut déterminer, en partant de quelques modèles réduits du collecteur envisagé, le champ en un point quelconque de l'espace avoisinant.

La figure 1 montre une méridienne d'un collecteur dérivé de celui qui est cité plus haut. Toutes choses égales d'ailleurs, le champ dans la région située au-dessous de AB où se ferait la pénétration du tube-support est égal aux 3/10e du champ qui règne dans la partie plane diamétralement opposée. L'amélioration est donc très sensible.

La figure 2 représente agrandie la partie méridienne dans la région située au-dessus de AB ainsi que toutes les lignes équipotentielles obtenues pour des variations de 0,1 V.

De nouvelles formes de collecteur, pour lesquelles il est tenu compte de la répartition des charges le long du tube-support, sont en cours d'étude par le même procédé.

OSCILLATIONS ÉLECTRIQUES. — *Sur la propagation des ondes électriques dans les gaz ionisés compris entre deux cylindres coaxiaux.* Note ([1]) de M. **Vitale Majeru**, présentée par M. Aimé Cotton.

On a déjà étudié la propagation des ondes électriques dans un tube de Geissler placé entre les deux fils d'un pont de Lecher ([2]), le tube se trouvant quelquefois dans un champ magnétique parallèle à son axe ([3]), Dans ces conditions, on a pu montrer que les conséquences déduites de la théorie (en admettant qu'il y a dans le gaz ionisé seulement des électrons libres) sont vérifiées.

Je me suis proposé d'étudier la propagation des ondes dans l'espace négatif de la décharge continue, et ceci pour les raisons suivantes :

([3]) Cf. en particulier pour le cas des potentiels symétriques, Lucien Malavard, *Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air*, n° 57, 1934.

([1]) Séance du 27 juin 1938.

([2]) S. K. Mitra et S. S. Banerjee, *Nature*, 136, 1935, p. 512.

([3]) S. K. Mitra et A. C. Ghosh, *Nature*, 137, 1936, p. 68; S. S. Banerjee et B. N. Singh, *Nature*, 141, 1938, p. 511.

M. Th. V. Ionescu et Mlle Ionica Cerkez ([4]) ont montré que, si deux cylindres coaxiaux se trouvent dans un tube de verre où la pression a été réduite suffisamment pour que la décharge passe, et, si, en outre, le tube est placé dans un champ magnétique parallèle à l'axe des cylindres, pour une différence de potentiel définie entre ceux-ci, le courant varie avec l'intensité du champ magnétique. Il augmente rapidement avec ce champ si le cylindre extérieur est au pôle négatif et si le rapport des diamètres de ces cylindres est grand.

Des oscillateurs et des redresseurs ont été ainsi construits. Récemment F. M. Penning ([5]) a repris cette question en étudiant surtout le potentiel d'allumage de la décharge en fonction du champ magnétique. Il a essayé d'expliquer les phénomènes en appliquant aux cylindres coaxiaux une théorie donnée par J. J. Thomson ([6]) pour les électrodes planes.

Il nous a semblé que l'augmentation de la trajectoire des électrons libres envisagée par ces deux chercheurs n'est pas la seule cause qui détermine la variation du courant en fonction du champ magnétique.

D'autre part, dans la colonne négative de la décharge on a observé ([7]) qu'il y a de puissantes absorptions d'énergie dues aux ions négatifs, ces derniers ayant des périodes propres de vibration.

Il est possible que dans ces conditions la vitesse de propagation des ondes soit différente de celle déterminée par les électrons libres présente dans l'espace ionisé.

La disposition des appareils de mesure était la suivante :

Le courant fourni par une dynamo à 800 volts passe dans l'espace e compris entre deux cylindres coaxiaux de cuivre de 2^{m} de longueur, leurs diamètres étant 46^{mm} et 10^{mm}. Cet espace est limité par deux rondelles en verre p_1, p_2 collées aux cylindres à la picéine. On peut y faire le vide à l'aide d'une pompe à huile qui peut réduire la pression à 10^{-5} mm Hg.

Il est nécessaire de faire passer un courant d'eau dans le tube intérieur pour assurer le refroidissement pendant le fonctionnement (*fig.* 1). Entre les deux cylindres se déplace un condensateur double C dont les détails sont montrés par la figure 2. Le condensateur est coupé par une soudure électrique mise en série avec un galvanomètre. Un oscillateur O est couplé

([4]) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1482, et **199**, 1934, p. 664.

([5]) *Physica*, **3**, 1936, p. 873.

([6]) *Conduction of Electricity through Gases*, **2**, 1906, p. 332.

([7]) Th. V. Ionescu et Mme Irène Mihul, *Comptes rendus*, **195**, 1932, p. 1008.

électrostatiquement avec les cylindres. Le champ magnétique est produit par une longue bobine où l'on introduisait les tubes.

Dans la présente Note nous donnons les résultats obtenus dans l'air sans champ magnétique. Les ondes se propagent entre les tubes en cuivre et elles se réfléchissent sur le condensateur en donnant des ondes stationnaires.

La variation de la vitesse des ondes dans l'espace traversé par la décharge

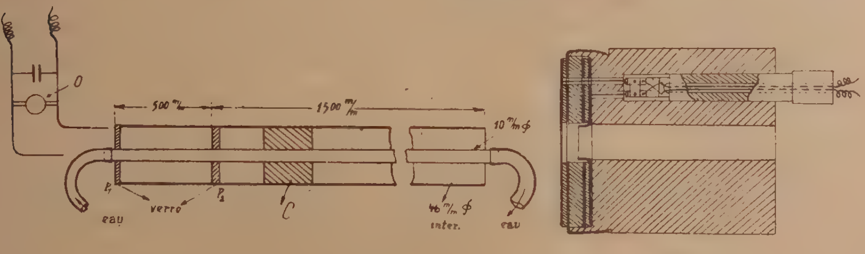


Fig. 1. Fig. 2.

se déduit de l'intervalle x qui sépare les deux positions du condensateur à la résonance avec ou sans ionisation de l'air.

Si $l = 50^{\text{cm}}$ est la distance entre p_1 et p_2 et si n est l'indice de réfraction pour la longueur d'onde étudiée, on a

$$l(n-1) = x.$$

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous où figurent dans les diverses colonnes : les longueurs d'onde, la pression p en mm Hg, l'intensité du courant i en ampères, la déviation du galvanomètre à la position de résonance avec ou sans ionisation (A_i et A_0), enfin les valeurs de x, n et V.

λ cm.	p mm Hg.	I amp.	A_0.	A_i.	x.	n.	V cm.
364	0,169	0,1	17,8	24	25	1,5	$2 \cdot 10^{10}$
»	»	0,2	»	25	26	1,53	$1,95 \cdot 10^{10}$
»	0,324	0,1	»	18	35	1,70	$1,76 \cdot 10^{10}$
»	»	0,2	»	14	38	1,76	$1,7 \cdot 10^{10}$
428	0,169	0,1	16	28	12	1,24	$2,43 \cdot 10^{10}$
»	»	0,2	»	17	17	1,34	$2,23 \cdot 10^{10}$
»	0,324	0,1	»	40	»	»	»
»	»	0,2	18	41	»	»	»
616	0,169	0,1	»	7,2	50	2	$1,5 \cdot 10^{10}$
»	»	0,2	»	7	52	2,04	$1,47 \cdot 10^{10}$
»	0,324	0,1	»	2,3	80	2,6	$1,15 \cdot 10^{10}$
»	»	0,2	»	1,6	83	2,66	$1,11 \cdot 10^{10}$

Ce tableau nous montre qu'il y a des longueurs d'onde pour lesquelles la vitesse est très réduite; en même temps on observe pour ces longueurs d'onde une grande absorption. Si l'intensité du courant augmente, la vitesse varie peu, mais par contre elle varie beaucoup avec la pression pour les longueurs d'onde qui donnent une grande variation de la vitesse.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Intégrale nouvelle des équations du mouvement d'une particule électrisée dans un champ électrique et dans un champ magnétique superposés.* Note de M. **Tommaso Boggio**, présentée par M. Élie Cartan.

Soit une particule matérielle P de masse m, portant une charge ε, en mouvement dans l'espace, sous l'action d'un champ électrique de potentiel V, et d'un champ magnétique dont la force qui agirait sur un pôle magnétique $+1$ placé en P, ait pour vecteur $\mathbf{H}$.

L'équation vectorielle du mouvement de la particule est alors

$$m\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\varepsilon \operatorname{grad} V + \varepsilon \mathbf{v} \wedge \mathbf{H},$$

où $\mathbf{v}$ est le vecteur qui représente la vitesse, à l'instant t, de la particule P; si les champs électrique et magnétique sont quelconques, on ne peut rien dire sur l'intégration de cette équation, sauf que le théorème des forces vives donne immédiatement (en faisant le produit scalaire par le vecteur $\mathbf{v}$) l'intégrale première, très connue,

$$(1) \qquad m\mathbf{v}^2 + 2\varepsilon V = \text{const.}$$

Si le champ magnétique provient de plusieurs pôles magnétiques O_1, O_2, ..., O_n placés sur une même droite l, la force magnétique $\mathbf{H}$ dérive d'une fonction de la forme $U = \sum_1^n {}_i \frac{m_i}{r_i}$, où r_i est la distance O_iP, et l'on a, d'après une formule bien connue,

$$\mathbf{H} = \operatorname{grad} U = -\sum_1^n {}_i \frac{m_i(P - O_i)}{r_i^3};$$

l'équation du mouvement est alors

$$(2) \qquad m\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\varepsilon \operatorname{grad} V - \varepsilon \mathbf{v} \wedge \sum_1^n {}_i \frac{m_i}{r_i^3}(P - O_i).$$

L'importance de l'étude de cette équation (même pour $V=0$ et $n=2$) a été mise tout récemment en évidence par M. Armellini qui (*Scienza e Tecnica*, mars 1938, publiée par la *Società italiana per il Progresso delle Scienze*) a montré tout l'intérêt qu'aurait l'intégration de l'équation (2) pour la théorie des aurores boréales.

Nous croyons apporter une contribution à ladite intégration en donnant une intégrale première nouvelle de l'équation (2).

Soient O un point quelconque de la droite l, **a** un vecteur unitaire parallèle à cette droite, et supposons que la force électrique soit constamment dans un même plan avec la droite l, c'est-à-dire $\operatorname{grad} V \times (P-O) \wedge \mathbf{a} = 0$.

Dans ce cas on peut établir pour l'équation (2) une intégrale analogue à celle qui exprime le théorème des aires par rapport à un plan normal à l'axe l. En effet, dans l'hypothèse admise, on déduit de l'équation (2)

$$m\frac{d\mathbf{v}}{dt}\times(P-O)\wedge\mathbf{a} = -\varepsilon\mathbf{v}\wedge\sum\frac{m_i}{r_i^3}(P-O_i)\times[(P-O)\wedge\mathbf{a}],$$

mais il est clair que $(P-O)\wedge\mathbf{a}=(P-O_i)\wedge\mathbf{a}$; par conséquent

$$\begin{aligned} m\frac{d}{dt}&[\mathbf{v}\wedge(P-O)\times\mathbf{a}] \\ &= -\varepsilon\sum\frac{m_i}{r_i^3}\mathbf{v}\times\{(P-O_i)\wedge[(P-O_i)\wedge\mathbf{a}]\} \\ &= -\varepsilon\sum\frac{m_i}{r_i^3}\frac{dP}{dt}\times[(P-O_i)\times\mathbf{a}(P-O_i)-r_i^2\mathbf{a}] \\ &= -\varepsilon\sum\frac{m_i}{r_i^2}\left[(P-O_i)\times\mathbf{a}\frac{dr_i}{dt}-r_i\frac{dP}{dt}\times\mathbf{a}\right] = \varepsilon\sum m_i\frac{d}{dt}\frac{(P-O_i)\times\mathbf{a}}{r_i}; \end{aligned}$$

on conclut donc l'intégrale première

$$m\mathbf{v}\wedge(P-O)\times\mathbf{a}-\varepsilon\sum_{1}^{n}{}_i\frac{(P-O_i)\times\mathbf{a}}{r_i}=\text{const.} \tag{3}$$

Il est bon de remarquer que la fraction $(P-O_i)\times\mathbf{a}/r_i$ représente le cosinus de l'angle que le rayon vecteur O_iP forme avec la droite l, et que l'expression $\mathbf{v}\wedge(P-O)\times\mathbf{a}$ est le double de la dérivée, par rapport au temps, de la projection sur un plan normal à la droite l, de l'aire décrite par le rayon vecteur OP [1].

Dans le cas particulier où il existe un seul pôle magnétique placé en O,

---

[1] C. Burali-Forti e T. Boggio, *Meccanica razionale*, p. 298 (*Collezione Lattes*, Torino, 1921).

et où, en outre, la force électrique est constamment dirigée vers le point O, la formule précédente donne (le vecteur a étant désormais arbitraire) l'intégrale connue ([2])

$$m\mathbf{v} \wedge (\mathrm{P} - \mathrm{O}) - \frac{\varepsilon m_1 (\mathrm{P} - \mathrm{O})}{r} = \mathbf{b},$$

où **b** désigne un vecteur constant arbitraire, et $r = \mathrm{OP}$.

On en déduit que l'angle des vecteurs P — O et **b** est constant : la trajectoire du point P est alors située sur un cône de révolution ayant pour axe la droite O**b** : on reconnaît aisément d'ailleurs que cette trajectoire est une géodésique du cône (Darboux).

En supposant en outre V = o, on tire de l'équation (2)

$$\frac{d}{dt}[(\mathrm{P} - \mathrm{O}) \times \mathbf{v}] = \mathbf{v}^2;$$

mais l'intégrale (1) exprime que $\mathbf{v}^2$ a une valeur constante c, par suite

$$(\mathrm{P} - \mathrm{O}) \times \mathbf{v} = ct + c_1,$$

d'où l'on déduit immédiatement

$$r^2 = ct^2 + 2c_1 t + c_2,$$

c_2 étant une autre constante.

Dans l'autre cas particulier de deux pôles seuls, tels que $m_2 = -m_1$, et en absence du champ électrique, l'intégrale (3) ne diffère que par la forme de celle donnée récemment par M. Agostinelli, dans une Note, sous presse, de la *R. Accademia delle Scienze di Torino*.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur les symétries du champ magnétique.* Note de M. **Émile Brylinski**, présentée par M. Charles Fabry.

On lit parfois que le champ magnétique possède un axe d'isotropie avec un plan de symétrie normal, mais qu'un champ uniforme ne possède aucun plan de symétrie passant par sa direction, ou, en d'autres termes, que le champ magnétique n'est pas modifié par un mirage par rapport à un plan normal à sa direction et qu'il est changé de sens par un mirage par rapport à un plan passant par sa direction. Cette manière de voir ne me paraît pas exacte, sauf en ce qui concerne l'existence d'isotropie.

([2]) P. Appell, *Traité de Mécanique rationnelle*, 4e édit., 1, 1919, p. 373.

Pour montrer le premier point on considère un circuit électrique circulaire et le champ magnétique produit en son centre; on ajoute : « prenons le symétrique de ce courant par rapport au plan qui le contient; rien ne sera changé et le champ magnétique restera le même; cependant, si l'on représentait ce champ par une flèche, dans la transformation symétrique il aurait changé de sens ».

Si l'on prend le symétrique du courant par rapport à son plan, rien n'est changé en ce qui concerne la portion d'espace limitée occupée par le circuit. Mais le champ magnétique produit occupe tout l'espace jusqu'à l'infini; il faut donc prendre le symétrique de tout le demi-espace situé d'un côté du plan du circuit. Plaçons-y un observateur perpendiculairement à ce plan : il verra le courant électrique circuler dans un certain sens, mais l'observateur symétrique le verra circuler en sens inverse, et l'on ne peut pas dire que rien ne sera changé et que le champ magnétique restera le même.

Si le plan du circuit était un plan de symétrie pour le champ magnétique, la force magnétomotrice le long d'une ligne de champ magnétique embrassant le circuit serait nulle, alors qu'elle est égale à $4\pi I$.

L'expérience amène au même résultat, car une aiguille aimantée d'épreuve ne s'inverse pas en traversant le plan du circuit, alors qu'elle s'inverse si l'on renverse le sens du courant dans le circuit.

Il résulte de là que, si l'on représente le champ magnétique par une flèche, le changement de sens provoqué par la transformation symétrique est dépourvu de signification physique, puisque cette transformation symétrique correspond à une modification essentielle qui est l'inversion du sens du courant pour un observateur placé dans l'espace ambiant.

Conservons le même circuit circulaire pour examiner le second point. Par symétrie, toutes les lignes de champ magnétique (lignes de force) seront contenues dans des plans passant par l'axe d'isotropie perpendiculaire au plan du circuit électrique et le traversant en son centre.

Si l'on considère une ligne de champ tracée dans un de ces plans, l'orientation de ce plan est complètement arbitraire; la même ligne de champ se retrouvera donc identique dans un autre plan passant par l'axe et elle sera symétrique de la première par rapport au plan bissecteur de ces deux plans.

Il suffit de faire croître suffisamment le rayon du circuit électrique pour obtenir dans une région voisine de l'axe d'isotropie un champ magnétique pratiquement uniforme, et ce champ comportera une infinité de plans de symétrie passant par sa direction, qui est celle de l'axe.

Si l'on rapporte ces conclusions à un mirage, on constate que le champ magnétique est modifié par inversion de son sens par un mirage par rapport à un plan normal à sa direction et qu'il n'est pas modifié par un mirage par rapport à un plan passant par sa direction.

ÉLECTROCHIMIE. — *Du rôle du degré d'ionisation des électrolytes dans la structure de la couche de passage* Surface de Beilby-électrolyte. *Comparaison avec l'analyse par effet Raman.* Note de M. **Félix-Jean Taboury**, présentée par M. Aimé Cotton.

La zone de passage *Surface de Beilby-électrolyte*, obtenue par immersion d'une électrode de métal poli dans une solution, peut être étudiée, grâce à sa faible conductibilité, par une méthode dont nous avons donné le principe [1]. Nous nous sommes préoccupé du rôle de l'électrolyte dans les propriétés de cette zone frontière entièrement située dans la solution. L'importance extrême du degré d'ionisation ressort de la comparaison des courbes de décharge des électrodes polies, du spectre Raman et de la conductibilité de chaque solution employée.

Dans la méthode décrite et à laquelle nous renvoyons pour les notations, c'est le phénomène de décharge des électrodes polies qui est le plus intéressant à ce point de vue. Il prend deux aspects très différents suivant le degré plus ou moins avancé de l'ionisation. Ainsi l'un d'eux se retrouve à la fois dans les solutions concentrées et dans l'eau de conductibilité, l'autre se manifeste seulement dans les solutions diluées d'acide sulfurique. Voici sur quels points ces deux aspects diffèrent :

A. *Cas de l'eau de conductibilité.* — Les valeurs de l'écart maximum Δv_m du potentiel de l'électrode pendant la charge, sont à peu près indépendantes du signe de la tension auxiliaire de charge V. Les courbes de décharge positives et négatives sont symétriques et très voisines d'exponentielles. La décharge est à moitié terminée en un temps de l'ordre de 15 secondes avec un diamètre d'électrode de $0^{mm},1$. Les eaux distillées ordinaires se comportent comme les solutions étendues décrites plus loin, c'est-à-dire d'une manière très différente.

B. *Cas des solutions concentrées d'acide sulfurique.* — Les résultats sont assez semblables à ceux que l'on obtient avec l'eau de conductibilité. Il y a

(1) F.-J. Taboury, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1953.

symétrie entre les courbes de décharge positives et négatives, qui sont encore, en première approximation, des exponentielles. La rapidité du retour à l'équilibre est du même ordre dans le cas de l'eau de conductibilité et dans celui des acides très concentrés.

C. *Cas des solutions étendues d'acide sulfurique.* — Avec des solutions d'acide sulfurique de concentration inférieure à 50 pour 100 les résultats sont très différents de ceux qui viennent d'être signalés. Aucune similitude n'existe plus entre les courbes positives et négatives. Les branches positives conservent seules l'aspect exponentiel des précédentes. Les négatives, au contraire, traversent l'axe des $\Delta v = 0$, c'est-à-dire que l'accroissement de potentiel Δv après avoir atteint sa valeur maximum Δv_m négative, décroît en valeur absolue, s'annule, change de signe et tend vers zéro asymptotiquement par valeurs positives. Le potentiel v reprend peu à peu sa valeur initiale, après avoir été successivement plus négatif et plus positif. Ce changement de signe spontané au cours de la décharge est d'autant plus important que la tension auxiliaire de charge V est plus forte.

Ce dernier aspect de la décharge semble lié à la présence d'une quantité importante d'ions dans la solution. Si l'on considère en effet des électrolytes de plus en plus dilués, on constate que le phénomène n'apparaît qu'à partir d'une certaine concentration ; son intensité croît alors avec le degré d'ionisation. On détermine celui-ci, soit par l'étude du spectre Raman, soit par celle de la conductibilité de chaque solution.

On sait que le spectre Raman des solutions concentrées d'acide sulfurique est différent de celui de ses solutions diluées, et que l'on doit voir là une conséquence de l'ionisation progressive des solutions par dilution. Deux raies de fréquence 450 et 985 cm^{-1}, attribuables aux ions $(SO^4)^{--}$, apparaissent pour des teneurs en acide de l'ordre de 40 à 50 pour 100, pour lesquelles se produit également le changement d'aspect de la décharge.

D'autre part, la courbe des conductibilités équivalentes des solutions d'acide sulfurique en fonction de leurs concentrations est formée de deux tronçons se raccordant justement pour ces mêmes concentrations. L'un d'eux est presque rectiligne et correspond aux solutions diluées ; l'autre est très voisin d'un arc d'exponentielle et correspond aux solutions concentrées.

Il y a donc lieu de supposer que le deuxième aspect de la décharge n'apparaît que lorsque la dissociation commence à être notable et atteint son maximum d'intensité lorsqu'elle est complète. La structure de la

couche de passage *Surface de Beilby-électrolyte* doit donc dépendre dans une large mesure de la nature de la solution, et tout particulièrement de son degré d'ionisation.

MAGNÉTISME. — *Anomalie thermomagnétique présentée à la température ordinaire par les ferromagnétiques microcristallins.* Note [1] de M. **André Michel** et Mlle **Marguerite Gallissot**, transmise par M. Pierre Weiss.

Il a été montré [2] que, pour un composé ferromagnétique, il existait un rapport très étroit entre la forme de la courbe thermomagnétique et l'état de cristallisation, en particulier que l'allure hyperbolique ou rectiligne caractérisait un produit microcristallin.

On peut interpréter ces formes particulières de courbe aimantation-température en conservant à l'aimant élémentaire sa loi normale de variation d'aimantation en fonction de la température, et en considérant que, du fait de la cristallisation imparfaite, chaque cristallite possède un point de Curie propre, variable d'un cristallite à l'autre, mais situé à une température toujours inférieure à celle du point de Curie normal. Le point de Curie serait à une température d'autant plus basse que le cristallite est moins bien cristallisé. A une température donnée, l'aimantation n'est que la somme des aimantations élémentaires dont la grandeur varie d'un point à un autre puisque le cristallite est plus ou moins éloigné de son point de Curie propre. Les différentes formes de courbe s'interprètent facilement : on reproduit l'hyperbole en admettant que les points de Curie à basse température prédominent, l'allure rectiligne en les échelonnant régulièrement avec la température, et la forme parabolique en les groupant un peu en dessous de la température du point de Curie normal.

Si l'on admet pour le phénomène du point de Curie le mécanisme proposé par Forrer [3], on est conduit à fixer une température d'environ 20°C. comme limite inférieure des points de Curie. Par conséquent, en dessous de cette température, aucun des cristallites n'a atteint son point de Curie

---

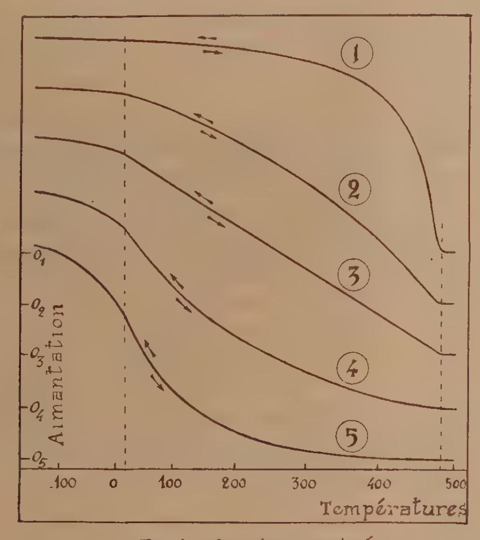
(1) Séance du 4 juillet 1938.

(2) A. Michel et G. Chaudron, *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 2171; A. Michel, *Thèse*, Paris, 1937; *Ann. de Chimie*, 11e série, **8**, 1937, p. 317; A. Michel et Mlle M. Gallissot, *Comptes rendus*, **206**, 1938, p. 1252.

(3) R. Forrer, *J. de Phys.*, 7e série, **4**, 1933, p. 109, 186, 427, 501.

et le composé ferromagnétique doit recouvrer sa loi normale d'aimantation : on prévoit ainsi théoriquement que, vers la température ordinaire, une anomalie doit apparaître sur les courbes thermomagnétiques des composés microcristallins.

En étendant le domaine d'investigation de l'analyse thermomagnétique jusqu'à la température de l'air liquide, nous avons pu étudier quelques ferrites et oxydes. D'une manière générale, alors que ces corps, bien cristallisés, ne présentent aucune anomalie, un changement d'allure extrêmement net apparaît aux environs de 20°C. lorsqu'ils sont microcristallisés. La figure reproduit quelques enregistrements.



Ferrite de cuivre recuit.
1, 1 heure à 1000°; 2, 6 heures à 700°; 3, 1 heure à 700°; 4, 6 heures à 500°; 5, 10 minutes à 500°.

Il faut remarquer que, au-dessous de cette température, pour les produits très fins, l'approche des premiers points de Curie provoque une décroissance de l'aimantation plus rapide qu'il n'est normal, et il faut atteindre une température assez basse pour se libérer de ce phénomène. Cette influence diminue évidemment lorsque le produit est mieux cristallisé.

Pour les ferrites de nickel, de cuivre, pour la magnétite, le sesquioxyde de fer cubique, l'anomalie se traduit par un changement du sens de courbure ; il n'en est pas de même pour les ferromagnétiques *durs* comme Fe^2O^3, MgO. Ce ferrite bien cristallisé présente une courbe thermo-

magnétique rectiligne depuis — 150° jusqu'à 300° environ, où intervient une chute brutale vers le point de Curie. Dans ces conditions, il n'est pas étonnant de constater que le ferrite de Mg microcristallin dont la courbe au-dessus de 20° est hyperbolique, montre en dessous de cette température une variation linéaire, courbe normale dans ce cas.

Une preuve nouvelle a pu être apportée à l'appui de notre interprétation des phénomènes. Alors que le ferrite de Mg bien cristallisé donne une courbe dilatométrique présentant un changement de direction au point de Curie (315°), le ferrite microcristallin possède une courbe régulière où apparaît seulement une variation de pente, à l'exclusion de toute anomalie. On ne peut plus parler d'un seul point de Curie, mais d'une zone de température dans laquelle les différents cristallites deviennent paramagnétiques.

Il faut distinguer nettement entre les deux causes qui peuvent donner aux courbes thermomagnétiques une allure hyperbolique : ce peut être une hétérogénéité chimique comme l'ont décrit Chévenard (14e *Congrès de Chim. Industrielle*, Paris, 1934), puis Marian ([3]). Ce peut être une hétérogénéité physique, en l'espèce des différences d'état de cristallisation, comme nous venons de le montrer.

DIFFUSION MOLÉCULAIRE. — *Diffusion moléculaire de la lumière par les liquides : Variation de l'intensité diffusée avec la longueur d'onde*. Note de MM. **Auguste Rousset** et **Robert Garnier**, présentée par M. Charles Fabry.

I. On admet généralement que la formule de Vessot-King

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} kT\beta(\mu^2 - 1)^2 \frac{6(1+\rho)}{6-7\rho}$$

représente correctement la diffusion de la lumière visible par les liquides, sauf dans le cas des carbures benzéniques qui diffusent plus de lumière que n'indique cette formule ([1]).

D'autre part, Turner ([2]) a étudié sur le benzène la variation de R avec la

---

([3]) V. Marian, *Thèse*, Strasbourg, 1936.

([1]) J. Cabannes, *La diffusion moléculaire de la lumière*, Paris, 1929, p. 213 et 235.

([2]) *Inaugural Dissertation*, Berlin, 1935.

longueur d'onde incidente dans l'intervalle spectral 365-644$^{m\mu}$. Il a trouvé une augmentation rapide de la diffusion avec la fréquence dont le terme en $(\mu^2-1)^2\lambda^{-4}$ de la formule de Vessot-King ne rend pas compte. Ainsi le produit $R\lambda^4$ pris égal à 1 pour $\lambda\,546^{m\mu}$ vaut, pour $\lambda\,365^{m\mu}$, 1,20 d'après la formule et 1,70 d'après ses mesures.

Au cours de ce travail nous nous sommes proposé de vérifier si, pour le benzène, la variation de R avec la longueur d'onde diffère de celle des autres liquides. Pour cela, nous avons comparé l'intensité de la diffusion de la lumière par le benzène à celle de trois liquides, le tétrachlorure de carbone, l'acide acétique, l'alcool éthylique (très différents soit par l'anisotropie, soit par la réfractivité) pour les radiations 546, 436, 405-407 et 365$^{m\mu}$ de l'arc au mercure.

II. *Méthode expérimentale.* — Soit à comparer la diffusion des radiations de longueurs d'onde λ et λ' par deux liquides A et B. Sur un même cliché, on photographie avec des temps de pose différents, une série de spectres de la lumière diffusée par A, puis par B. Par photométrie photographique, on détermine les rapports r et r' des intensités diffusées par A et B pour chacune des deux longueurs d'onde λ et λ'. Soient μ_A, μ'_A, μ_B et μ'_B les indices des deux liquides pour les radiations λ et λ'. *Le produit*

$$P=\frac{r}{r'}\left[\frac{(\mu_B^2-1)(\mu_A'^2-1)}{(\mu_A^2-1)(\mu_B'^2-1)}\right]^2$$

doit être égal à 1 *si, pour ces deux liquides, la constante de Lord Rayleigh* R *est liée à la longueur d'onde par une formule genre Vessot-King* (³)

$$R=K(\mu^2-1)^2f(\lambda),$$

où K *est indépendant de la longueur d'onde et* $f(\lambda)$ *indépendant du liquide.*

Les liquides, soigneusement distillés, sont contenus dans des tubes en pyrex de grande capacité (400$^{cm^3}$) qui permettent une complète élimination de la lumière parasite. On éclaire le liquide, à travers un condenseur largement ouvert, par un arc au mercure placé au-dessus du tube : le faisceau incident est donc vertical et, dans le faisceau diffusé à angle droit, la vibration I est horizontale. Ce faisceau diffusé est projeté sur la fente d'un spectrographe à travers un polariseur qui ne laisse passer que la vibration horizontale, perpendiculaire aux arêtes des prismes du spectrographe. Ainsi, *pour toutes les radiations*, par réflexion sur les faces des

---

(³) *Journal of Physical Chemistry*, **26**, 1922, p. 75.

prismes, on obtient la même réduction de l'intensité du faisceau, *quel que soit le facteur de dépolarisation de la lumière diffusée.*

La méthode de photométrie photographique conduit ici à des résultats très précis. En effet, en choisissant l'émulsion photographique et en absorbant au besoin, en partie, l'une des deux radiations à comparer, on peut toujours ramener la mesure des rapports r et r' à la comparaison des courbes de noircissement des plaques photographiques dans leurs parties rectilignes, et cela avec des temps de pose peu différents.

III. Résultats et Conclusions. — *Nous avons trouvé que les produits* P, *quels que soient les liquides* A *et* B *et les longueurs d'onde* λ *et* λ' *que l'on compare, sont sensiblement égaux à* 1. Pour deux liquides et deux longueurs d'onde déterminés, la valeur moyenne de ces produits, tirée de mesures sur différents clichés, ne diffère pas de l'unité de plus de 3 pour 100. *Nous pouvons donc conclure que, dans l'intervalle spectral* $365\text{-}546^{m\mu}$, *l'intensité de la diffusion moléculaire varie suivant la même loi, aussi bien pour le benzène que pour les liquides non aromatiques que nous avons étudiés.*

Nous ne pouvons donc pas adopter la conclusion de Turner, qui, dans le cas du benzène, fait intervenir une loi de dispersion impossible d'ailleurs à justifier théoriquement.

Il existait deux mesures absolues de l'intensité de la lumière diffusée par les liquides : l'une de Martin et Lehrman (4), sur l'éther, qui donne $R = 9{,}2 \times 10^{-6}$ ($\lambda\,436^{m\mu}$), l'autre de Cabannes et Daure (4), sur le benzène qui donne $R = 10{,}7 \times 10^{-6}$ ($\lambda\,544^{m\mu}$). La loi en λ^{-4} permet de passer de l'une des radiations à l'autre et conduit, pour le benzène et la radiation $436^{m\mu}$ à la valeur $R = 27{,}3 \times 10^{-6}$. Si l'on calcule, *a priori*, d'après la formule de Vessot-King, le rapport entre l'intensité de la lumière diffusée par le benzène et l'intensité de la lumière diffusée par l'éther, on trouve un nombre voisin de 2,9, qui montre l'accord de ces deux mesures absolues.

D'autre part, tout récemment, Peyrot (5) a obtenu pour le benzène, $R = 33{,}8 \times 10^{-6}$ ($\lambda\,436^{m\mu}$). Cette valeur, que son auteur ramenait à celle de Cabannes et Daure par la loi de dispersion de Turner, nous apparaît dès lors trop forte (6).

---

(4) *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 520.

(5) *Annales de Physique*, 9, 1938, p. 335.

(6) Plusieurs auteurs ont cherché à mesurer le rapport de l'intensité diffusée par le benzène à celle diffusée par l'éther, mais les résultats sont trop discordants pour qu'on puisse en faire état; ils vont de 3,57 (Parthasarathy) et 3,57 (Peyrot) à 2,82 (Martin et Lehrman).

En définitive, il n'y a pas de raison de supposer que la formule de Vessot-King ne rende pas compte de la diffusion de la lumière par le benzène.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre d'émission de l'ozone dans la région ultraviolette.* Note de M. **Joseph Janin**, présentée par M. Charles Fabry.

Le dispositif utilisé comprend un ozoniseur de Berthelot, en verre pyrex, portant à l'une de ses extrémités une fenêtre de silice fondue. Cet appareil, disposé horizontalement et refroidi par de la glace carbonique, est traversé par un courant d'oxygène électrolytique privé d'hydrogène et de vapeur d'eau, mais contenant cependant une très faible quantité d'azote. La décharge silencieuse, qui s'accompagne d'une luminescence bleutée, est obtenue à l'aide d'un transformateur approprié (15000 volts). Le spectre du rayonnement ainsi produit a été photographié sur plaques Guilleminot Super-Fulgur (poses de 4 à 8 heures), au moyen d'un spectrographe à grande ouverture (F/3,5), mais peu dispersif (environ 50 Å par millimètre entre 3650 et 3130 Å).

On observe sur les clichés un *spectre continu* sur lequel se détachent de nombreuses *bandes d'émission*. Le spectre continu semble limité, vers l'ultraviolet, par l'absorption de l'ozone (bande de Hartley) et, du côté des grandes longueurs d'onde, par la baisse de sensibilité des plaques. Son intensité semble liée à celle des bandes susceptibles d'être attribuées à l'ozone. En effet, elle diminue considérablement lorsque les conditions expérimentales sont telles que les bandes de l'azote deviennent très intenses, et que la plupart des bandes de l'ozone ne peuvent plus être distinguées.

L'étude des clichés au microphotomètre enregistreur a permis de déterminer, avec une précision de l'ordre de l'angström, les longueurs d'onde des bandes d'émission, parmi lesquelles on reconnaît immédiatement la présence (avec une intensité relative très variable) du second système positif de l'azote. D'autres bandes, dont l'aspect est à peu près symétrique, appartiennent très probablement à l'ozone. La plupart d'entre elles figurent d'ailleurs dans les listes de bandes d'émission de l'ozone publiées par Stark (décharge sous faible pression) [1] et par Stuchtey (décomposition ther-

(1) *Annalen der Physik,* 43, 1914, p. 319.

mique de l'ozone) ([2]). Les longueurs d'onde de ces bandes sont rassemblées dans le tableau ci-dessous; les intensités ont été estimées d'après le contraste par rapport au spectre continu. Le signe * indique la possibilité d'une superposition avec une bande de l'azote.

Int.	λ.	Int.	λ.	Int.	λ.	Int.	λ.	Int.	λ.	Int.	λ.
1...	3053	2...	**3200**	4...	**3272**	4...	3419	2...	3610	4...	4082
2...	3065*	1...	3205	4...	**3278**	3...	3428	3...	3616	5...	4095*
2...	3072	4...	3214	3...	3287*	2...	**3440***	1...	3659	3...	4107
2...	3095	2...	**3220***	1...	**3305**	1...	**3473***	3...	3679	3...	4153
2...	3147*	3...	**3226**	1...	**3312***	1...	3488	4...	3698	3...	4217
5...	**3157***	2...	3231	2...	3321	1...	**3514**	2...	3725	2...	4452
3...	3164	3...	3237	1...	3354	2...	3524	3...	3764	1...	4460
4...	**3170**	5...	3242	3...	3389	2...	3596	2...	3827	1...	4520
4...	**3175**	5...	**3248**	4...	**3399**	2...	3603	4...	3908	1...	4533
4...	**3193**	3...	3265*	4...	3415						

Il est intéressant de constater que certaines des bandes observées coïncident approximativement avec les principaux maxima d'absorption de l'ozone, d'après Ny-Tsi-Zé et Choong-Shin-Piaw ([3]). Ce sont celles dont la longueur d'onde est indiquée en caractères gras. Mais beaucoup d'autres, comprenant notamment les bandes les plus intenses observées par Stark (par exemple 3214, 3237, 3415, 3419 Å etc.), semblent étrangères au système des bandes de Huggins; elles correspondent sans doute à un degré d'excitation plus élevé.

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Principe d'une nouvelle méthode de séparation des isotopes*. Note de M. **Alfred Kastler**, présentée par M. Aimé Cotton.

Alors que la plupart des méthodes usuelles de fractionnement sont basées sur la différence de masse atomique des isotopes, la méthode préconisée ici repose uniquement sur la différence de structure nucléaire des isotopes. Elle est basée sur le fait que les niveaux atomiques métastables des divers isotopes d'un même élément peuvent posséder des durées de vie très différentes. La probabilité spontanée de leur retour à l'état fondamental, qui dans certains cas est rigoureusement nulle en l'absence de tout champ de force, dépend en effet de la perturbation créée par le champ de force du

([2]) *Zeits. für Wiss. Photographie. Photophysik und Photochemie*, **19**, 1920, p. 161.
([3]) *Chinese Journal of Physics*, **1**, 1933, p. 38.

noyau. Ce champ nucléaire, très faible lorsque le moment magnétique du noyau est nul, peut avoir une valeur appréciable lorsque le moment nucléaire est différent de zéro. C'est ainsi que S. Mrozowski a pu montrer récemment par l'étude de la structure hyperfine que l'émission de la raie interdite 2656 Å du mercure ($6^1S_0 - 6^3P_0$) par les atomes métastables 6^3P_0 est due uniquement aux isotopes impairs 199 et 201 dont les moments nucléaires sont différents de zéro ([1]). A cette différence de probabilité d'émission correspond une différence de durée de vie des niveaux métastables des divers isotopes. On peut songer à mettre à profit cette différence de longévité pour leur séparation.

Cette séparation doit pouvoir s'effectuer, en principe, d'après le schéma suivant :

1° Produire dans le vide un jet atomique de l'élément à fractionner.

2° Exciter ce jet par un bombardement électronique intense afin de produire une proportion élevée d'atomes excités dont beaucoup persisteront à l'un des états métastables.

3° Éliminer par un champ électrique les ions qui ont pu se former en même temps.

4° Laisser courir le jet sur une longueur suffisante pour que les variétés d'atomes métastables à courte durée de vie retournent à l'état normal. Au bout d'une certaine distance le jet ne contiendra donc que des atomes métastables des isotopes à moment nucléaire nul.

5° Soumettre alors le jet à un nouveau bombardement électronique dont l'énergie est inférieure à l'énergie d'ionisation des atomes normaux, mais supérieure à l'énergie d'ionisation des atomes métastables. Seuls ceux-ci peuvent être ionisés par choc simple.

6° Extraire par un champ électrique et recueillir les ions formés.

La suite de ces opérations ne permettra pas, en général, une séparation complète. Le deuxième bombardement électronique peut, en effet, ioniser également des atomes normaux par choc multiple. Le taux de séparation dépendra dans chaque cas de la densité électronique, de la proportion d'atomes métastables dans le jet et du rapport de la probabilité d'ionisation des atomes métastables à la probabilité d'excitation des atomes normaux. Ce rapport est fonction de la vitesse réglable des électrons et il conviendra de chercher sa valeur optimum ([2]). Il y aura lieu, pour éviter les chocs

---

([1]) S. Mrozowski, *Zeitschr. f. Physik*, **108**, 1938, p. 204.

([2]) La probabilité d'ionisation des atomes métastables par choc électronique est encore mal connue. En dehors de son intérêt pour la séparation des isotopes la méthode proposée de double bombardement permettrait précisément d'en faire l'étude.

multiples, de se contenter d'une densité électronique faible. Cette précaution est inutile dans le cas des gaz inertes pour lesquels le potentiel d'ionisation des atomes métastables est inférieur au potentiel de résonance des atomes normaux. Dans ce cas exceptionnellement favorable, on peut régler la vitesse électronique de façon à ioniser les atomes métastables sans exciter les atomes normaux.

La méthode exposée est en principe applicable à tous les éléments possédant des niveaux métastables. C'est le cas des gaz inertes et des éléments (alcalino-terreux, Zn, Cd, Hg) ayant deux électrons dans leur couche externe et possédant les états métastables $^3P_0$ et $^3P_2$ de la série des triplets. Mais, en pratique, la grande durée de vie des atomes métastables doit conduire à des longueurs de jets encombrants ou irréalisables. On peut alors employer une modification de la méthode, en remplaçant le jet dans le vide par la diffusion des atomes métastables au sein d'un gaz inerte protecteur. La succession des opérations indiquées peut dans ce cas se faire soit dans l'espace, soit dans le temps. Il y aura lieu d'opérer à basse température, d'éviter rigoureusement les impuretés et surtout d'utiliser une pression de vapeur très faible de l'élément à fractionner pour réduire le nombre des chocs de seconde espèce nuisibles. Les chocs entre atomes métastables et atomes normaux peuvent en effet donner lieu à un échange d'énergie qui mettrait la méthode en échec.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la désintégration du bore avec l'émission des deutérons.* Note de M. **Ignace Zlotowski**, présentée par M. Jean Perrin.

Parmi plusieurs centaines de réactions nucléaires étudiées jusqu'ici, on n'a signalé qu'une seule s'effectuant avec l'émission d'un deutéron. En effet Oliphant, Kempton et Rutherford (¹) ont observé les deutérons en même temps que les particules α et avec presque le même rendement, en bombardant le glucinium avec des protons de 0,1 MeV, suivant la réaction

$$^{9}_{4}\mathrm{Be} + ^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow ^{8}_{4}\mathrm{Be} + ^{2}_{1}\mathrm{H} + 0{,}48\,\mathrm{MeV}.$$

Cependant, il y a quelques années, F. Perrin (²) a envisagé l'émission des deutérons comme produits de l'irradiation des noyaux stables avec les

(¹) *Proc. Roy. Soc.*, A, **150**, 1935, p. 241.
(²) *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 2211.

rayons α conformément au schéma

$$ {}^{A}_{Z}A + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{A+2}_{Z+1}B + {}^{2}_{1}H + Q\,MeV. $$

Les expériences effectuées par Pollard et Eaton ([3]) en vue d'étudier la nature des particules projetées au cours du bombardement de l'azote et du bore avec les α du polonium ont apporté quelques informations à ce sujet. La méthode de mesure consistait à déceler, à l'aide d'un compteur à boule, les particules émises par la cible et déviées par un champ magnétique allant jusqu'à 13700 gauss. Dans le cas de l'azote, les auteurs américains ont conclu à l'absence des deutérons, la courbe du nombre de particules en fonction du champ étant très semblable à celle obtenue pour les protons naturels. Mais pour interpréter les résultats obtenus avec le bore il suffit d'admettre que, si le rayonnement étudié se compose de deutérons et de protons émis suivant les deux équations respectives ([4])

$$ (1)\quad {}^{10}_{5}B + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{2}_{1}H + 1{,}39\,MeV $$
$$ (2)\quad {}^{10}_{5}B + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{13}_{6}C + {}^{1}_{1}H + 4{,}30\,MeV $$

le rapport de leurs intensités n'est pas plus grand que 1 à 6. Signalons que, du point de vue énergétique, la réaction (1) est parmi, toutes les réactions à envisager du type (α, *d*), la plus probable, étant donné qu'elle est la seule dont le bilan énergétique est positif. Une étude systématique de cette réaction semblait donc très indiquée.

En étudiant, dans une chambre de Wilson où règne un champ magnétique de 16000 gauss, la distribution énergétique de particules émises lors de la transmutation du bore par les particules α ([5]), nous avons pu constater que, sur 270 rayons identifiés comme protons, il y en avait 4 dont la variation de courbure le long d'une même trajectoire était conforme à la relation parcours-énergie pour les deutérons. Pour confirmer cette observation nous avons repris ces expériences dans les conditions analogues, mais avec les rayons α un peu plus énergiques (5,15 MeV au lieu de 4,8 MeV). Parmi 153 trajectoires mesurées nous avons trouvé cette fois 147 protons

---

([3]) *Phys. Rev.*, 47, 1935, p. 597.

([4]) La réaction avec ${}^{11}_{5}B$ n'est pas à envisager comme source des deutérons lorsqu'on utilise les rayons α du polonium à cause de son bilan d'énergie trop négatif (Q = —5,2 MeV).

([5]) F. Joliot et I. Zlotowski, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 750.

et 6 deutérons [6]. Sur 10 deutérons observés au total dans les deux séries, 8 possèdent des énergies comprises entre 3,65 et 4,05 MeV (valeurs recalculées pour $E_\alpha = 4.8$ MeV) et 2 seulement ont une énergie plus grande, 4,81 et 5,20 MeV.

En admettant que tous ces deutérons proviennent de la réaction (1), l'énergie maxima mesurée conduit à $Q = + 0,53$ MeV, valeur assez éloignée de celle déduite des masses des noyaux réagissants. Mais cet écart est vraisemblablement apparent et dû à ce simple fait que parmi les dix deutérons observés nous n'avons eu la chance d'en enregistrer aucun avec l'énergie maxima. Mais ce qui attire surtout notre attention c'est le rendement extrêmement faible de cette réaction, le nombre de deutérons représentant à peine 3 pour 100 du nombre de protons dus à la réaction (2).

Or il est facile à démontrer que les particules projetées dans les deux cas quittent le noyau composé en passant toujours au-dessus de la barrière du potentiel correspondante. Dans ces conditions le rapport entre le rendement de la réaction (1) et celui de la réaction (2) exprime en première approximation le rapport entre les probabilités de ces deux processus nucléaires, la question de la pénétrabilité mise à part. Il faut donc conclure que l'émission d'un proton est environ 40 fois plus probable que celle d'un deutéron, ce qui peut s'expliquer par la valeur très élevée de l'excès de masse de cette particule composée.

En ce qui concerne l'accumulation de deutérons dans la région de 3,6 à 4,0 MeV, on pourrait supposer l'existence d'une raie correspondant à un groupe de $Q = - 0,8$ MeV, auquel doit être associé un groupe de photons de 2,2 MeV environ, photons observés toujours en bombardant le bore avec les α du polonium, mais considérés jusqu'à présent comme dus exclusivement à une transition entre deux niveaux protoniques.

---

(6) Il est à noter que la distribution statistique des protons confirme toutes les conclusions tirées de la première série de mesures. Leur énergie maxima étant 9,08 MeV, on obtient pour Q : 4,16 MeV, valeur s'accordant très bien avec celle déterminée précédemment.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une électrode de verre pour titrages différentiels.* Note (¹) de M. **Mladen Paić**, transmise par M. Georges Urbain.

Nous avons montré (²) qu'il est possible de souder entre deux tubes de verre une membrane de quelques microns d'épaisseur. Cette possibilité permet de réaliser une électrode de verre pour le titrage différentiel, d'après Cox (³) (⁴).

L'électrode a la forme d'un tube en U (*fig.* 1), légèrement étranglé au milieu, et séparé en deux compartiments par une membrane en verre *Corning* 015 (⁵). Les deux branches de l'électrode peuvent être en *Corning* 015 ou en verre *sili-chromé, blanc neutre*. Ce dernier verre se travaille très facilement et se soude parfaitement au verre *Corning* 015. Pour construire l'électrode, on chauffe au rouge les bouts correspondants des branches et on les joint en interposant la membrane (²).

Chaque compartiment de l'électrode contient le même volume de solution à titrer. Au cours du titrage, la quantité de solution titrée, additionnée dans un compartiment, diffère constamment d'un petit volume Δv, choisi d'avance, de la quantité ajoutée dans l'autre compartiment. La différence de potentiel ΔE, qui s'établit de deux côtés de la membrane, est mesurée à l'aide du potentiomètre à lampe électromètre (⁶), entre les électrodes à calomel à KCl saturé, qui plongent dans le liquide à titrer.

Les dimensions de l'appareil peuvent être variées à volonté, ce qui permet de titrer des volumes allant d'une fraction de centimètre cube à plusieurs dizaines de centimètres cubes.

Un exemple de courbe de titrage différentiel, obtenue avec cette électrode, est représenté sur la figure 2. Il s'agit du titrage de l'acide chlorhydrique par la soude exempte de carbonate. La différence de potentiel ΔE est représentée en fonction de la *somme* de volumes de soude ajouté. Le

---

(¹) Séance du 4 juillet 1938.

(²) M. Paić, *J. Chim. phys.*, 35, 1938 (sous presse).

(³) D. C. Cox, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 2138.

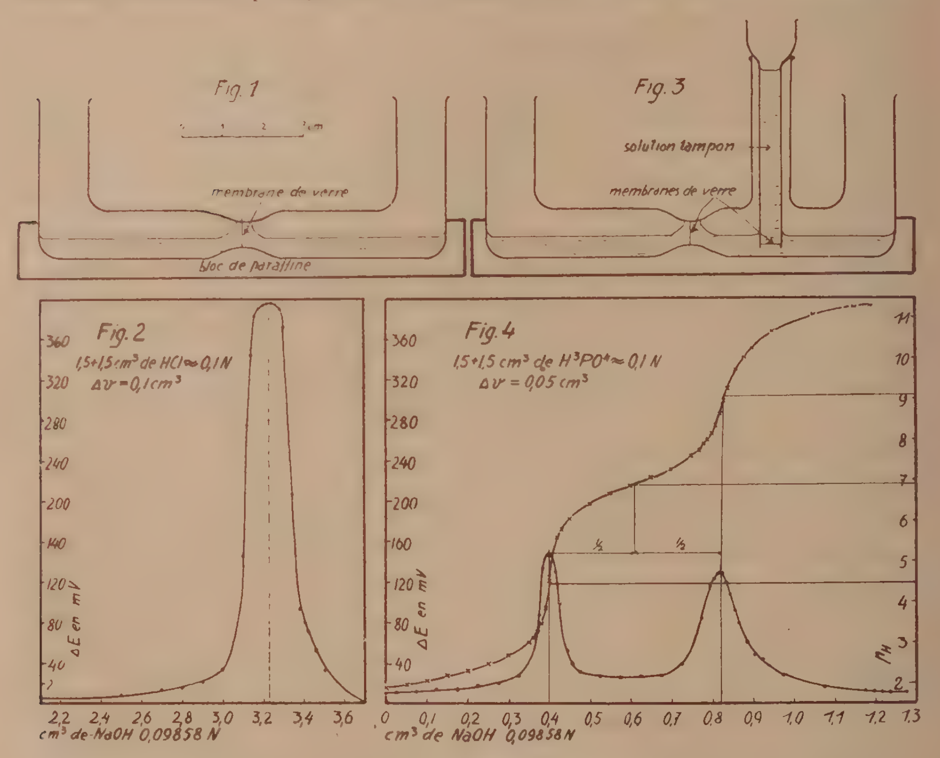
(⁴) D. A. MacInnes et M. Dole, *Ind. Eng. Chem. Anal.*, Ed. I, 1929, p. 57, ont décrit un dispositif différent du nôtre, pour titrage différentiel à l'aide de l'électrode de verre.

(⁵) D. A. MacInnes et M. Dole, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 29.

(⁶) M. Courtines et J. Geloso, *J. Chim. Phys.*, 27, 1930, p. 54.

maximum indique, à $0^{cm^3},01$ près, la quantité de soude nécessaire à la neutralisation de la *somme* de volumes de HCl des deux compartiments.

En modifiant légèrement l'électrode différentielle décrite ci-dessus, il est possible d'obtenir un dispositif qui permet la détermination simultanée des courbes de titrage différentielles et absolues. Il suffit de souder à l'une des branches de l'électrode différentielle un tube latéral, destiné à porter une électrode de verre étalonnée, dont l'intérieur est garni de solution tampon et dont l'extérieur plonge dans le liquide à titrer (*fig.* 3). A chaque addi-



tion de liquide titré, on mesure la différence de potentiel entre les deux compartiments de l'électrode différentielle, puis, entre le liquide d'un compartiment et la solution tampon. On porte dans un même graphique, d'une part la différence de potentiel ΔE en fonction de la *moitié de la somme* de volumes de liquide titré ajouté et, d'autre part, le pH mesuré dans un compartiment, en fonction de la quantité de liquide titré ajouté dans ce compartiment.

La figure 4 montre les courbes ainsi obtenues en titrant l'acide phospho-

rique par la soude. Les maxima de la courbe différentielle indiquent directement sur la courbe absolue les pH de neutralisation des différents degrés d'ionisation de l'acide phosphorique. Le milieu entre les deux maxima de la courbe différentielle correspond, sur la courbe absolue, à l'inverse du logarithme de la deuxième constante de dissociation (pK_2) de l'acide phosphorique.

Conclusion. — Mettant à profit le caractère différentiel de l'électrode de verre, nous avons pu construire une électrode très simple pour le titrage différentiel d'après Cox. Cette électrode, munie d'une électrode de verre étalonnée, permet la détermination *simultanée* des courbes de titrage différentielles et absolues. Les constantes de dissociation des acides et des bases faibles et le pH au point de neutralisation peuvent alors être déterminés d'après deux courbes *expérimentales*, ce qui donne aux mesures plus de sûreté que la détermination à l'aide de la courbe absolue seule ou combinée à une courbe différentielle calculée.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Variations de diverses propriétés physicochimiques du naphtalène en fonction du pH.* Note de Mlle **Madeleine Gex**, présentée par M. Jean Perrin.

Le naphtalène est considéré comme se comportant dans l'eau à la manière d'un non-électrolyte, sans aucune propriété de dissociation. Il n'est cependant pas inerte. J. Perrin, dans ses recherches sur l'osmose électrique (1), a montré que cette substance est susceptible, sous l'influence de modifications de la réaction de la solution, d'inverser le signe de sa charge; tout se passe comme si elle avait un point isoélectrique entre pH 3,7 et pH 10,5, et se comportait par conséquent à la manière d'un ampholyte. Nous avions vu d'autre part (2), que le benzène en solution aqueuse n'est pas insensible au pH, et que par cataphorèse il présente des points d'inversion.

Dans la présente Note, nous proposant de voir si des phénomènes du même type ne permettent pas d'expliquer le comportement du naphtalène, nous avons étudié le spectre ultraviolet de ce carbure en fonction du pH,

(1) *Journ. Chim. Phys.*, **2**, 1904, p. 601-651.

(2) F. Vlès et M. Gex, *Comptes rendus*, **181**, 1925, p. 506; *Arch. Phys. biol.*, **5** (1), 1926, p. 78-83.

et cherché d'autre part les points isoélectriques éventuels par cataphorèse.

Technique. — On réalise une solution saturée de naphtalène maintenue à l'obscurité; les pH sont faits par addition, dans la solution décantée, de HCl ou de NaOH. Les techniques de mesure des pH et de spectrophotométrie ultraviolette sont les mêmes que dans une Note antérieure ([3]) La loi de Beer-Lambert est vérifiée à pH constant avec des cuves de 0,8; 2 et 5cm.

Les solutions pour cataphorèse (technique de Vlès ([4])) sont additionnées de 8 pour 1000 de NaCl. 6 ou 8 tubes sont montés en série, avec un courant de 2 ou 3 milliampères, et un gradient de potentiel de 16 ou 20 volts par tube. On recherche le transport du carbure par le spectre ultraviolet des liquides récoltés aux extrémités des tubes.

Résultats. — Le naphtalène présente en solution aqueuse le massif connu de bandes étroites (la plus importante à 276mμ), puis de moindres à 284, 265, 260, 256mμ ([5]), suivi d'un profond minimum vers 236mμ, qui le sépare d'une bande du court ultraviolet; l'aspect est assez voisin de ceux observés par différents auteurs ([6]) pour des solutions hexaniques.

La variation du pH produit des modifications spectrales; les rapports des densités pour des couples de longueurs d'onde (282 et 250; 266 et 254; 274 et 250; 274 et 254mμ) montrent un certain nombre de sinuosités (3 maxima aux environs de pH 0; 4,5 et 9; un minimum évident vers pH 3,5, un second moins net vers pH 6,5). Suivant la technique connue ([7]), cette structure permet de calculer le nombre et la valeur des constantes de dissociation d'une substance. Ainsi les variations du rapport col. λ 274/col. λ 254 (voir la figure) peuvent être reconstituées par le calcul au moyen de 5 constantes de dissociation à pH 1,7; 4,2; 5,2; 7,3; 10,6. La moyenne des trois premiers pK indiquerait un point isoélectrique à 3,7; celle du troisième et du quatrième, un second à 6,2; et la moyenne générale, un à 5,8. Or la cataphorèse donne expérimentalement trois inversions de transport, dont deux sont interprétables comme des points isoélectriques : le premier voisin de 3,8, le second entre 6,1 et 6,9; le point neutre de seconde espèce intercalaire étant vers 4,5. Le transport élec-

---

([3]) M. Gex, *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 2145, et cf. F. Vlès, *Arch. Phys. biol.*, **11** (2), 1934, p. 77-110.

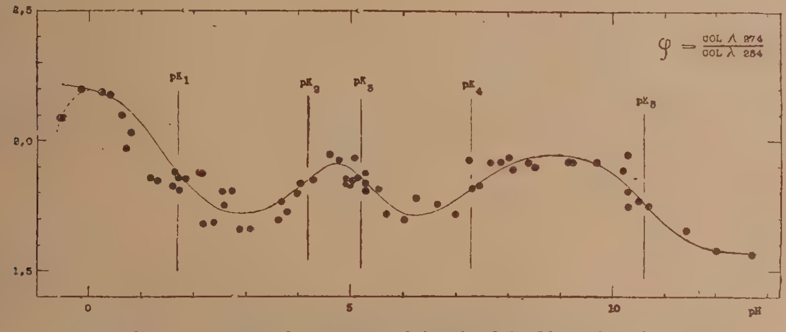
([4]) *Arch. Phys. biol.*, **13** (1), 1936, p. 14-41.

([5]) Le second massif vers 300mμ n'est pas perceptible en raison de la faible solubilité du naphtalène dans l'eau.

([6]) Henri et Steiner, *Comptes rendus*, **175**, 1922, p. 421; *Arch. Phys. biol.*, **XIV**, **4**, 1938, p. 281; de Laszlo, *Ztschr. f. Phys. Chem.*, **118**, 1925, p. 369.

([7]) F. Vlès, *Bull. Ass. Ing. chim. Strasbourg*, juin 1937 (donne la bibliographie).

trique est donc, aux approximations près, d'accord avec le spectre. Ces résultats sont dans le sens des données qu'avait observées J. Perrin par l'osmose électrique.



Naphtalène. Variations du rapport col. λ 274/col. λ 254, en fonction du pH.
———— Courbe calculée.

Ainsi le naphtalène, de même que d'autres carbures, offre en présence de l'eau, en fonction du pH, des états dissemblables, dont on peut rendre compte en lui supposant la dissociation électrolytique d'un ampholyte.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'autoxydation de l'hexadécane normal.* Note de M. **Georges Arditti**, présentée par M. Jean Perrin.

L'étude de l'oxydation de l'hexadécane normal en système hétérogène nous a révélé l'existence d'une période d'induction et nous a permis d'établir le bilan gazeux de la réaction (1).

Il nous a semblé utile de compléter ces résultats par la détermination de l'influence de la température sur la vitesse de la réaction.

Si, pour chaque température envisagée, on construit une courbe en portant en abscisses le temps et en ordonnées la quantité d'oxygène consommé, on constate que, passée la période d'induction, le phénomène est représenté pendant une certaine durée par une droite. Autrement dit, pendant toute cette période, la vitesse de la réaction est constante et l'oxydation peut s'exprimer par la relation

$$m = V(t - t_0),$$

(1) Georges Arditti, *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 396.

m étant la quantité d'oxygène consommé (en centimètres cubes pour 1^g d'hexadécane), t le temps en heures, t_0 une constante pour chaque température, dépendant de la durée de la période d'induction, V la vitesse, c'est-à-dire la pente de la droite représentative.

Dans ce qui va suivre nous ne considérerons que la période de l'oxydation durant laquelle la vitesse reste constante. Le tableau suivant donne en fonction de la température les variations de la vitesse V (exprimée en centimètres cubes d'oxygène par heure et par gramme d'hexadécane) ainsi que celles de log V :

θ (°)...................	100.	111.	132.	152.
V...................	1,00	2,30	9,20	34,0
log V...............	0,0000	0,3617	0,9638	1,5315

On constate que log V est pratiquement fonction linéaire de la température. Il en résulte que la détermination du coefficient de température de la réaction, c'est-à-dire le rapport des vitesses à $\theta + 10°$ et $\theta°$, nous conduit à la valeur $1,96 \pm 0,01$.

Nous pouvons en outre calculer l'énergie d'activation de l'oxydation, que l'on peut représenter par le schéma

$$\begin{cases} O^2\text{ gazeux} \rightleftharpoons O^2\text{ dissous} \\ p.O^2\text{ dissous} + q.\text{Carbure} \rightarrow \text{Produits d'oxydation} \end{cases}$$

qui ne préjuge en rien la nature des produits d'oxydation.

Si $[O^2g]$, $[O^2d]$ et $[\text{Carb}]$ sont les concentrations moléculaires de l'oxygène gazeux, de l'oxygène dissous et du carbure, la vitesse de la réaction est donnée par l'expression

$$V = k[O^2d]^p[\text{Carb}]^q.$$

Mais

$$[O^2d] = a[O^2g],$$

a étant seulement fonction de la température, ce qui implique que la vitesse de dissolution de l'oxygène est très supérieure à la vitesse d'oxydation du carbure. L'expérience est en faveur de cette hypothèse.

Il résulte de ce qui précède que

$$V = ka^p[O^2g]^p[\text{Carb}]^q$$

et, en posant $K = ka^p$, il vient pour la vitesse :

$$V = K[O^2g]^p[\text{Carb}]^q$$

(2) *Zeits. f. Physik. Chemie*, 4, 1889, p. 226.

où K est le coefficient de vitesse de la réaction et ne dépend que de la température.

Nous venons de voir que V était constant; on en déduit $V = Kh$, h étant une constante; par suite

$$\log K = \log V + \text{const.} \tag{1}$$

L'énergie d'activation Q nous est donnée par la formule d'Arrhenius [2]

$$\frac{d \operatorname{Log} K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}, \tag{2}$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue de la réaction et K le coefficient de vitesse. En intégrant et en passant aux logarithmes vulgaires, il vient pour la relation (1), en tenant compte de (2),

$$\log V = -\frac{Q}{4,58} \times \frac{1}{T} + \text{Const.}$$

Le calcul nous conduit à des valeurs de Q comprises entre 20700 et 21660 microthermies. Nous pouvons adopter 21200 microthermies comme valeur moyenne.

L'oxydation de l'hexadécane est un phénomène complexe, ainsi que le montrent les nombreux composés que nous avons pu caractériser parmi les produits formés. Néanmoins, de la continuité de la variation de la vitesse d'une part, et de la constance de l'énergie d'activation d'autre part, on peut conclure que, dans les conditions expérimentales réalisées présentement, parmi toutes les réactions qui peuvent se produire, la réaction à vitesse minima est la même dans tout l'intervalle de température envisagé.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude optique des transformations sol → gel isotherme et non isotherme.* Note [1] de MM. **Wilfried Heller** et **Etienne Vassy**, présentée par M. Aimé Cotton.

On distingue généralement deux sortes de transformations sol → gel : l'une, isotherme, se produit à température constante; l'autre, non isotherme, se produit après un changement préalable de la température [2]. A la suite de ses recherches sur la variation de l'hydratation des particules au cours des gélifications, E. Heymann [3] distingue les trois cas suivants : 1° gélifi-

---

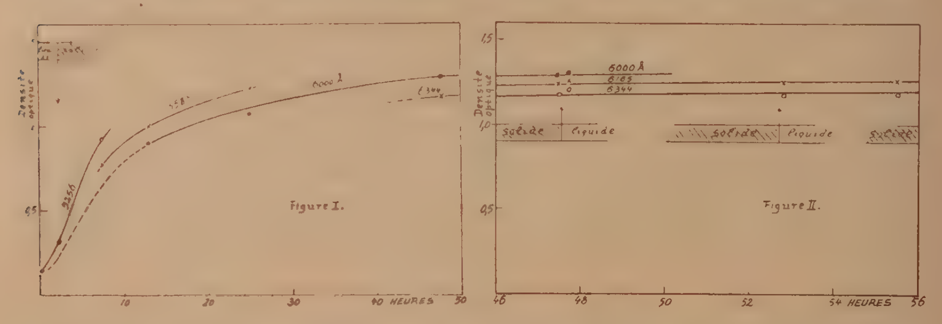
[1] Séance du 4 juillet 1938.

[2] Voir H. Freundlich, *Kapillarchemie*, Leipzig, 1932, p. 615.

[3] *Trans. Faraday Soc.*, 31, 1935, p. 846, et 32, 1936, p. 1.

cation isotherme, aucune variation de l'hydratation; 2° gélification non isotherme habituelle, augmentation de l'hydratation au cours de la gélification; 3° gélification non isotherme *inverse*, diminution de l'hydratation. Cette classification est basée sur l'hypothèse que les différences observées quand on suit l'évolution de l'hydratation (et aussi quand on étudie d'autres variations comme celles de la constante diélectrique) sont liées à divers processus de gélification. On peut faire une autre hypothèse : il n'y aurait qu'un seul mode de gélification et les différents cas ne différeraient que par les vitesses avec lesquelles elle se produit, parce qu'alors d'autres processus interviendraient en même temps.

Pour mettre à l'épreuve cette dernière hypothèse nous avons fait l'expérience suivante. Nous avons préparé une solution aqueuse thixotrope de gélatine déshydratée (30g de gélatine *Nelson*, 400$^{cm^3}$ d'alcool éthylique, 100^{mol} NaCl par litre). Des solutions pareilles [déjà mentionnées ailleurs (4)] forment des sols transparents à température élevée et des gels opaques à basse température. Nous avons admis que ce changement d'opacité résultait de la variation de l'hydratation des particules de gélatine.



La figure I montre l'évolution de l'absorption avec le temps à 18°,05C. Avant d'être mis dans le thermostat (muni de fenêtres en glaces travaillées), l'échantillon a été porté préalablement à 35°C. pendant 10 minutes. La déshydratation se poursuit donc pendant très longtemps et bien au delà du temps nécessaire pour la formation du gel (2 heures 15 minutes). Après avoir attendu l'établissement du nouvel équilibre d'hydratation, on a produit deux nouvelles gélifications en enlevant l'échantillon du thermostat pendant quelques secondes et le liquéfiant par agitation. La figure II montre les résultats : l'absorption ne varie pas.

(4) W. Heller, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1507.

Ce résultat n'est guère favorable à la conception de divers types de gélification, puisqu'on peut difficilement admettre qu'on produise l'une après l'autre deux gélifications de caractère différent. D'après la seconde hypothèse, on dirait qu'on a toujours affaire à une transformation sol → gel isotherme et que la première gélification s'effectue dans un système dont les propriétés physicochimiques (comme l'hydratation) ne sont pas encore en équilibre. Ces propriétés étant importantes pour la *disposition* des particules à participer au processus de gélification, la première gélification *non isotherme* aurait une vitesse différente. La vitesse se rapprocherait d'autant plus de la vitesse de la variation sol → gel *isotherme* que le système a été refroidi plus rapidement et que l'établissement du nouvel équilibre des propriétés physicochimiques est plus rapide. Si cette conception est exacte, on doit s'attendre à ce que toutes les différences existant entre une gélification isotherme et une gélification non isotherme disparaissent si, dans ce dernier cas, on maintient les systèmes à l'état liquide (en les agitant constamment) jusqu'à ce que leurs propriétés physicochimiques aient atteint de nouveau l'équilibre correspondant à la température établie.

Une gélification isotherme paraît être caractérisée par une agrégation réversible des particules [5]. Cette agrégation ne se traduit pas dans la figure II par une variation isotherme et réversible de l'absorption comme celle qu'on observe [6] dans le cas des sols d'oxyde de fer qui diffractent énergiquement la lumière. Cela tient à ce que les particules restent encore même dans les gels opaques fortement hydratées, et nous montrerons que lorsqu'il en est ainsi l'agrégation réversible des particules n'est pas accompagnée d'une variation nette de l'absorption.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Variations du paramètre cristallin de l'oxyde de cadmium par insertion d'atomes de cadmium dans son réseau.* Note [1] de MM. **René Faivre** et **André Michel**, présentée par M. Charles Mauguin.

Au cours de l'étude de nombreux *sous-oxydes*, certains auteurs ont admis l'existence possible de solutions solides d'insertion du métal dans le réseau de l'oxyde. En dehors de Bénard [2] dans le cas de FeO, aucun

---

[5] W. Heller, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 61.
[6] W. Heller et G. Quimfe, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 857.

[1] Séance du 4 juillet 1938.
[2] *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 912.

d'entre eux n'a mis en évidence de variation du paramètre cristallin démontrant la formation de ces solutions solides.

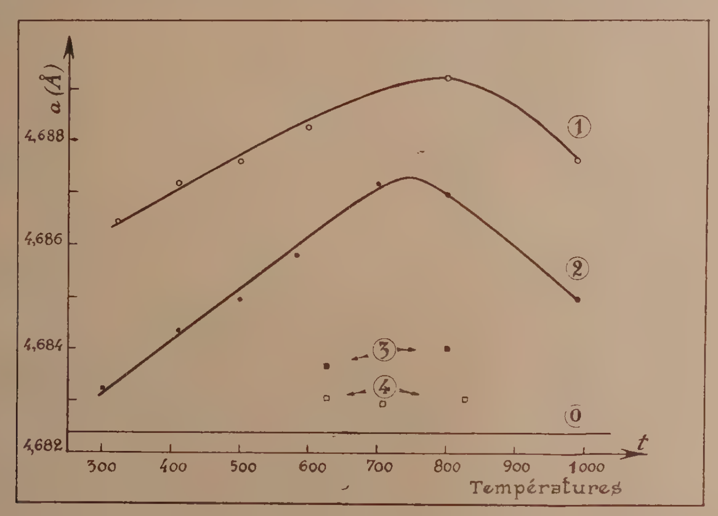
Grâce à l'extrême précision de la méthode d'analyse cristalline par rayons X, dite *en retour*, adaptée par Bénard [2] à l'étude des oxydes, nous avons pu déceler et étudier ces variations dans le cas de l'oxyde de cadmium; nous mesurions en effet l'arête a du cube élémentaire de CdO à $\pm 0{,}0003$ Å près. Après avoir étudié la formation de la solution solide limite (CdO, Cd) par chauffage de mélanges de l'oxyde et du métal en ampoule scellée, nous avons montré que des solutions solides intermédiaires se forment par simple chauffage de CdO sous un vide de l'ordre de $0^{mm},001$ de mercure constamment maintenu par pompage : dans ces conditions, une très faible quantité de CdO se dissocie en cadmium et oxygène; une partie du cadmium libéré s'insère dans le réseau de l'oxyde restant, ce qui a pour effet de stabiliser ce dernier, c'est-à-dire d'abaisser considérablement sa tension de dissociation.

La courbe 1 donne les variations de a en fonction de la température de préparation pour les mélanges Cd + CdO chauffés en ampoule scellée; la courbe 2 représente les variations correspondantes pour les oxydes simplement chauffés sous vide maintenu. Ces variations de paramètre sont d'ailleurs réversibles : il faut réaliser une trempe pour qu'on puisse les observer et un simple recuit (points 3) ramène très sensiblement le paramètre des divers produits trempés à la valeur observée pour l'oxyde initial (points 0). Elles sont effectivement dues à la dissolution du métal dans l'oxyde et non à une simple modification de structure car, par trempe de CdO en atmosphère d'oxygène à partir de températures comprises entre 600 et 800° nous avons constamment obtenu pour a la valeur 4,6832 Å extrêmement voisine de celle qui correspond à l'oxyde initial. Ces variations de paramètre s'accompagnent de variations de coloration : l'oxyde est d'autant plus foncé que son paramètre est plus grand; les produits possédant un grand paramètre sont noirs.

On voit que la variation maximum de paramètre est de 0,007 Å pour les solutions solides limites (courbe 1) et de 0,005 Å pour les oxydes dissociés. Le fait que le mécanisme de dissociation ne permet jamais d'atteindre la solution solide limite s'explique par la présence constante d'une faible pression d'oxygène (vide limite des pompes) et l'absence de vapeur de cadmium dans les expériences de ce type. La comparaison des pentes des courbes 1 et 2 au delà de 800° confirme d'ailleurs cette interprétation

et conduit à penser que la diminution de *a* au delà de cette température est due au départ de cadmium de la solution solide (CdO, Cd).

Nos expériences démontrent bien l'existence de solutions solides d'inser-



Variations du paramètre cristallin de l'oxyde de cadmium par chauffage à différentes températures. 0, oxyde initial (calcination d'hydrate); 1, mélanges Cd + CdO chauffés en ampoule scellée à *t*° puis trempés; 2, CdO seul dissocié à *t*° puis trempé; 3, CdO recuit; 4, CdO chauffé à *t*° en atmosphère d'oxygène puis trempé.

tion (CdO, Cd). Ce phénomène, déjà rencontré par Bénard [2] à propos de FeO, nous semble extrêmement général. Des observations purement qualitatives nous conduisent à penser qu'il se produit dans le cas d'autres oxydes de métaux bivalents (alcalino-terreux et groupe du magnésium). Nous avons montré de plus que, dans le cas de CdO, ces solutions solides prennent naissance par simple chauffage de l'oxyde sous vide. Ce mode de formation expliquerait les phénomènes d'absorption d'oxygène par divers oxydes tels que CdO, ZnO, NiO, et les anomalies de conductibilité électrique qui en résultent [3].

---

(3) Baumbach et Wagner, *Zeits. f. Physik. Chem.*, B, **29**, 1933, p. 199-211.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les sels de cuivre de l'acide imidodisulfonique.* Note de Mlle **Lucienne Chaumeton**.

L'acide amidosulfonique permet d'obtenir des dérivés de l'argent et du mercure dans lesquels le métal est directement fixé à l'azote [1]. Nous n'avons pu obtenir de composés analogues avec le cuivre.

L'acide imidodisulfonique, par contre, nous a permis d'obtenir des sels simples et mixtes de cuivre. Cet acide n'a pas été isolé de sa solution et s'hydrolyse rapidement; nous avons eu recours au sel barytique $NH(SO^3)^2Ba, 2H^2O$, qui, traité par le sulfate de cuivre en quantité théorique et en solution saturée, abandonne, par évaporation sur vide sulfurique, des cristaux bleus pâles de formule $NH(SO^3)^2Cu, 5H^2O$. Ce sel est facilement hydrolysable comme les imidodisulfonates de constitution analogue; séché à l'étuve, il perd trois molécules d'eau. Sa solution ammoniacale précipite par l'alcool un composé violet $NH(SO^3)^2[Cu(NH^3)^4], H^2O$.

L'imidodisulfonate tribarytique $Ba[N(SO^3)^2Ba]^2, 5H^2O$ est très peu soluble dans l'eau. Traité par une quantité théorique d'une solution de sulfate de cuivre $n/5$, telle que le rapport moléculaire

$$\frac{Ba[N(SO^3)^2Ba]^2, 5H^2O}{SO^4Cu}$$

soit au plus égal à 1, sa solubilité est cependant suffisante pour permettre la formation, au bout de 24 heures, de longues aiguilles bleues foncées. La réaction est amorcée par une violente agitation. Il est très malaisé de séparer les cristaux formés du sulfate de baryum précipité. La dissolution de cet imidodisulfonate dans l'acide nitrique dilué, où le sulfate de baryum reste insoluble, nous a permis de trouver les rapports soufre/cuivre $= 4$, baryum/cuivre $= 2$, ce qui conduit à attribuer à ce composé la formule brute $N^2(SO^3)^4Ba^2Cu, xH^2O$.

Ce produit étant insoluble, nous avons eu recours, pour le préparer, à un sel de cuivre soluble. Les ions Cl^- facilitant l'hydrolyse des imidodisulfonates, nous avons utilisé le nitrate de cuivre. En présence d'un léger excès de ce sel, la réaction est totale au bout de quelques jours; les longues aiguilles bleues formées ont pour formule $N^2(SO^3)^4Ba^2Cu, 6H^2O$.

---

(1) *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 1783.

Ce composé présente le même diagramme de rayons X que le sel préparé à partir du sulfate. Insolubles dans l'eau, les solvants organiques, l'ammoniaque, ses cristaux sont biréfringents. Berglund ([2]) attribue au sel de mercure, obtenu par une préparation analogue, la formule développée

$$Hg\begin{matrix} \diagup N(SO^3)^2Ba \\ \diagdown N(SO^3)^2Ba \end{matrix}.5H^2O.$$

Le tableau suivant résume l'étude magnétique de ces composés du cuivre, ainsi que du sel de cuivre normal ([3]) et du sel de cuivre ammoniacal que nous avons préparés :

	$\chi_S.10^6$.	$\chi_M.10^6$.	$\chi_{Cu}.10^6$ (*).
$(NH^2SO^3)^2Cu, 2H^2O$	4,8	1400	1522
$NH(SO^3)^2Cu, 5H^2O$	4,3	1413	1561
$NH(SO^3)^2Cu, 2H^2O$	5,3	1455	1560
$(NH^2SO^3)^2[Cu(NH^3)^4], H^2O$	3,8	1298	1480
$NH(SO^3)^2[Cu(NH^3)^4], H^2O$.....	4,1	1339	1502
$N^2(SO^3)^4CuBa^2, 6H^2O$	1,78	1414	1712

(*) Calculé à partir de χ_M.

On a admis :

$\chi_M(NH^2SO^3H)$ $-42,8.10^{-6}$, χ_A(Ba en combinaison) $-37,8.10^{-6}$,
$\chi_M(H^2O)$ $-12,9.10^{-6}$, diamagnétisme de Cu -18.10^{-6}.
χ[radical $HN(SO^3)^2$] calculé à partir des sels alcalins -65.10^{-6}.

Les mesures ont été faites à la balance de Curie-Cheneveau sur les produits réduits en poudre, à 293° K. Nous avons pris comme étalon le sulfate de cuivre $SO^4Cu, 5H^2O$ dont la susceptibilité spécifique à 293° K. est égale à $5,9.10^{-6}$ ([4]).

L'étude magnétique met en évidence une nette différence entre les valeurs de la susceptibilité du cuivre dans les sels normaux de cuivre des acides amidosulfonique et imidodisulfonique, et celle du sel mixte de cuivre et de baryum. Devant ce résultat, la coloration bleu foncé du composé, son insolubilité dans l'ammoniaque, il est difficile de supposer que le cuivre y soit fixé sur les groupements SO^3. Nous lui avons attribué la formule développée $Cu\begin{matrix} \diagup N(SO^3)^2Ba \\ \diagdown N(SO^3)^2Ba \end{matrix}, 6H^2O$ analogue à celle du dérivé mercurique.

([2]) *Bull. Soc. Chim.*, 25, 1876, p. 452.

([3]) CALLEGARI, *Gazz. Chim. Ital.*, 36, 1906, p. 63; PASCAL, *Comptes rendus*, 173, 1921, p. 712 et p. 144.

([4]) FEYTIS, *Comptes rendus*, 152, 1911, p. 708; AMIEL, *ibid.*, 206, 1938, p. 1113.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les monohydrates α et β de l'anhydride molybdique.* Note de M. **Victor Auger**, présentée par M. Auguste Béhal.

I. *Monohydrate blanc α.* — Ullik (¹) le premier l'a signalé, mais comme des essais ultérieurs ont échoué, nous ne pouvons tenir compte de ce travail.

A. Vivier (²) aurait obtenu ce composé par chauffage à 60° de la solution nitromolybdique avec du dihydrate jaune; en fait, le produit qu'on obtient contient toujours de l'ammoniaque. De nombreuses analyses nous ont montré que, suivant les conditions, il se forme tantôt du dodécamolybdate d'ammonium, tantôt un mélange de molybdates acides $(MoO^3)^n(NH^4)^2OmH^2O$.

Vivier s'était d'ailleurs contenté de calciner le produit en calculant la perte de poids en H^2O. Il n'existe actuellement qu'une méthode pratique fournissant un produit de formule indiscutable; c'est celle de A. Rosenheim et Davidsohn (³) qui chauffent vers 40°-60° une solution aqueuse du dihydrate jaune.

Signalons pour terminer que Ephraim et Brand (⁴) préparent un produit semblable en additionnant d'un grand excès de NO^3H une solution de MoO^3Li^2O et en chauffant légèrement au bain-marie. Nous préparons cet hydrate en hydrolysant les solutions de MoO^3 en SO^4H^2, ClH ou NO^3H. En opérant dans des conditions convenables, on obtient le produit à l'état pur et avec de bons rendements. Une solution aqueuse de SO^3MoO^3 mol. fournit, lentement à la température ordinaire, plus rapidement vers 40° une abondante cristallisation, avec un rendement de 75 pour 100. La méthode que nous recommandons consiste à chauffer vers 40°-60° une solution chlorhydrique de MoO^3 (⁵) diluée de 4 à 10 volumes d'eau. D'une façon générale, dans toutes les conditions où les solutions de MoO^3 laissent déposer le dihydrate jaune, et à une température supérieure à 40°, on obtient le monohydrate α.

L'influence d'une amorce cristalline est considérable : une solution maintenue à 20°-25°, amorcée avec l'hydrate α, fournit des cristaux blancs

(¹) *Ber. Wien. Akad.*, 60, 1869, p. 306.
(²) *Comptes rendus,* 106, 1888, p. 602.
(³) *Zeit. anorg. Chem.*, 37, 1903, p. 316.
(⁴) *Zeit. anorg. Chem.*, 64, 1909, p. 262.
(⁵) V. Auger, *Comptes rendus,* 206, 1938, p. 913.

de monohydrate pendant plusieurs semaines, mais peu à peu apparaissent des cristaux de dihydrate jaune qui se développent sans toutefois faire disparaître le monohydrate déjà déposé.

D'autre part, une solution d'où cristallise de l'hydrate jaune, étant chauffée vers 40°-50° et amorcée d'hydrate blanc, on voit ce dernier se déposer et le dihydrate disparaître. Un autre mode de préparation de l'hydrate α qui fournit d'excellents rendements, consiste à chauffer au bain-marie un mélange de 1 vol. de la solution chlorhydrique de MoO^3 et de 4 vol. de NO^3H à 40° Bé, pour chasser la plus grande partie du chlore; de diluer le liquide avec plusieurs volumes d'eau et, après amorçage, de chauffer vers 40°.

Propriétés. — La déshydratation sous l'action de la chaleur débute vers 115°; la courbe obtenue à 125° en notant le taux de déshydratation par rapport au temps, est très régulière; en particulier aucun coude ne permet d'admettre la formation d'un hydrate intermédiaire, tel que $Mo^3O^{11}H^4$ ou $Mo^2O^7H^2$. Le tableau fourni par A. Rosenheim et Davidsohn (*loc. cit.*) a été hâtivement établi : il indique à 140° une perte en eau de $0^{mol},27$ et, à 165°, $0^{mol},74$. L'activité chimique peut être comparée à celle du dihydrate : il se dissout à froid abondamment en ClH dilué et en SO^4H^2, et se transforme à froid en présence de CH^3OH en ester méthylique $MoO^2(OCH^3)^2$. La solution aqueuse obtenue vers 60° étant évaporée à l'étuve à 35°-40°, fournit des lamelles amorphes transparentes contenant environ 6 pour 100 d'eau, et solubles dans l'eau. L'addition de SO^4Am^2 y provoque la cristallisation d'octomolybdate d'ammonium, comme la solution aqueuse du dihydrate jaune. Il est probable que le MoO^3 est dans ces deux solutions, sous le même état. L'eau, vers 80°-100°, transforme rapidement l'hydrate α en anhydride molybdique; cette action décomposante est moins marquée en présence d'eau acidulée par ClH ou NO^3H et dans certaines conditions elle s'arrête à la formation d'un pyrohydrate $Mo^2O^7H^2$.

II. *Monohydrate* β. — Ce produit, décrit par Rosenheim et Davidsohn (*loc. cit.*) n'a été que très vaguement défini; on l'obtient par chauffage au-dessus de 70°, du dihydrate jaune dissous, ou simplement mis en suspension dans l'eau. Il se présente sous forme de très petites aiguilles microscopiques, mal formées, dont la suspension aqueuse, qui se maintient parfois pendant plusieurs semaines, est à peu près infiltrable. Rosenheim et Davidsohn disent qu'il perd facilement son eau de constitution, mais l'examen du tableau de déshydratation qu'ils fournissent, montre combien

il a été établi hâtivement et sans critique. En effet, il débute à 115° avec une perte de $1^{mol},03$, et se termine à 230° avec une perte de $1^{mol},09$ d'eau; les auteurs ne nous disent pas comment fut séché le produit étudié, et à quelle température la perte d'eau a commencé.

Or le soi-disant hydrate β est en réalité de l'anhydride molybdique contenant une petite quantité d'eau d'adsorption. Tous les produits obtenus par moi, soit en opérant comme Rosenheim et Davidsohn, soit par des réactions analogues et présentant les caractères de l'acide β, ont après séchage à l'air à la température ordinaire, accusé des teneurs en eau extrêmement faibles. En voici quelques exemples :

	Dessiccation à T°.	Eau pour 100.
Dihydrate jaune + eau, chauffée au B.-M	40°	3
Solution du dihydrate chauffée à 80°..............	30	2,1
Hydrolyse d'une solution de $SO^3 MoO^3$ au B.-M	30	1,6
Hydrolyse de l'hydrate α au B.-M	35	2

L'examen de ces produits aux rayons X par la méthode de Debye-Scherrer nous a permis de vérifier cette affirmation : les spectres obtenus sont exactement ceux du MoO^3 calciné à basse température.

L'acide molybdique monohydraté β doit donc être rayé de la liste des hydrates molybdiques.

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude de l'action des rayons ultraviolets sur le fulminate de mercure.* Note de M. **André Borocco**, présentée par M. Marcel Delépine.

Du fulminate de mercure soumis au rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure, change de couleur. Il devient jaune, puis brun; ce changement est fonction de la durée d'exposition. Le fait a été signalé par Patry et Laffitte [1]. Cependant à notre connaissance, aucune explication mettant en évidence la cause et le mécanisme de cette transformation n'a été donnée.

Étudiant l'action de l'ultraviolet sur la combustion et la détonation du fulminate de mercure, j'ai été amené à éclairer cette question. Les essais suivants effectués sur des fulminates gris, blancs et blancs recristallisés ont donné pour les trois sortes du produit des résultats identiques.

---

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 51, 1932, p. 1205.

Action de l'ultraviolet sur la couleur. — Le changement de coloration est fonction de la durée d'exposition ainsi que de l'intensité du rayonnement.

Spectres de rayons X. — Les spectres pour des fulminates non exposés et pour d'autres ayant subi des durées d'exposition variables ne présentent aucune différence. Il n'y a donc pas de changement de structure.

Étude microscopique des cristaux. — Comme pour les spectres, aucune différence.

Mesure de la densité. — La densité du fulminate n'est pas modifiée. Une série de mesures picnométriques, faites après des durées d'exposition variables, ont donné des nombres très voisins de 4,4.

Action de l'ultraviolet sur du fulminate maintenu dans le vide. — Dans un tube de quartz muni d'un rodage et d'un robinet, on introduit du fulminate de mercure; légèrement au-dessus, en évitant tout contact direct, on suspend une lame d'or. Le dispositif ainsi préparé, on fait le vide à la trompe à mercure.

Après un séjour de quatre semaines dans le vide, la lame d'or ne subit aucune altération. D'autre part, il ne se manifeste aucun dégagement gazeux.

Le tube de quartz étant soumis au rayonnement de la lampe, après trois jours d'exposition, la lame d'or blanchit. Il y a une mise en liberté de mercure qui, fonction du temps, est accompagnée d'un dégagement gazeux. Le gaz, extrait et analysé, nous a donné les résultats suivants :

Essai.	Quantité initiale.	O^2.	CO^2.	CO.	N^2O.	N^2.
	cm³					
1.........	4,2	0	0	2,8	0	1,5
2.........	0,41	0	0	0,27	0	0,16
3.........	3,2	0	0	2,1	0	1,0

Nous pouvons donc admettre que dans le vide, sous l'action des rayons ultraviolets, le fulminate de mercure est décomposé partiellement :

$$Hg(CNO)^2 \rightarrow Hg + 2CO + N^2.$$

Essais de combustion et de détonation du fulminate de mercure. — Nous employons la méthode décrite par H. Muraour et J. Wohlgemuth (²) :

(²) *Chimie et Industrie*, 36, III, septembre 1936, p. 472.

Fulminate soumis à l'ultraviolet.

Durée d'exposition.	Température d'allumage.	Essais.	Effets mécaniques nuls.	faibles.	moyens.	forts.
0	75"	12	8	4	–	–
12 heures	75	12	7	5	–	–
2 jours	75	12	8	4	–	–
8 »	75	12	8	4	–	–
15 »	75	12	9	3	–	–
0	50	15	12	3	–	–
12 heures	50	15	10	4	–	1
2 jours	50	15	11	4	–	–
8 »	50	15	12	3	–	–
15 »	50	15	12	3	–	–

Fulminate préchauffé.

Préchauffage. Température (en degrés).	Durée (en heures).	Température d'allumage (en degrés).	Essais.	Effets mécaniques nuls.	faibles.	moyens.	forts.
–	–	50	10	10	–	–	–
100	3	50	10	9	1	–	–
100	1,5	50	10	7	3	–	–
–	–	75	12	8	4	–	–
100	1,5	75	12	6	3	2	1

La confrontation des deux séries d'essais semble montrer, autant que le permet la méthode, une analogie d'action entre l'exposition à l'ultraviolet et le préchauffage, sur la combustion et la détonation du fulminate de mercure.

Conclusion. — Des diverses séries d'essais effectuées il résulte que, sous l'action prolongée de l'ultraviolet, le fulminate de mercure subit une décomposition partielle en mercure, oxyde de carbone et azote.

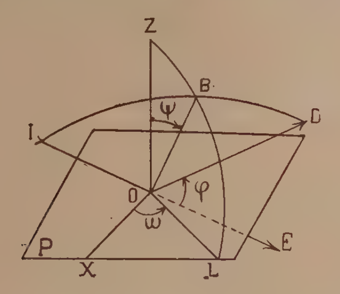
Cette décomposition se fait avec changement de coloration, mais sans modification physique ni structurale du produit. Elle est, par le fait, analogue à celle produite par la chaleur.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur la diffusion des rayons X par un cristal.* Note de M. **Jean Laval**, présentée par M. Charles Mauguin.

Le pouvoir diffusant [1] d'un corps amorphe est fonction uniquement de l'angle que font le faisceau incident et le faisceau diffusé. Le pouvoir diffusant d'un cristal dépend et de la direction du faisceau incident et de la direction du faisceau diffusé : sa détermination pose de prime abord un problème à quatre paramètres. J'ai recherché si ce problème était vraiment aussi complexe.

Je me suis servi de faisceaux incidents monochromatiques. J'ai mesuré les intensités des faisceaux diffusés avec une chambre d'ionisation sensible à l'entrée d'un photon toutes les deux secondes. Les diffuseurs étaient des calcites et des unicristaux de sylvine.

Soient IO le rayon incident, OD le rayon diffusé, OB la bissectrice de l'angle $\widehat{IOD}$, OZ la normale à une famille de plans réticulaires P, et OX une demi-droite contenue dans un plan P. Excluons le cas où le faisceau incident subit une réflexion sélective : quand l'angle $\widehat{IOD}$ tourne autour de OB, le pouvoir diffusant reste constant au moins à 5 pour 100 près (nos mesures ne comportent pas d'erreurs supérieures à 5 pour 100). En



première approximation le pouvoir diffusant d'un cristal est donc fonction de trois variables seulement, à savoir : la valeur de l'angle de diffusion $\widehat{EOD}$, la longitude $\widehat{XOL}$ et la colatitude $\widehat{ZOB}$ de la bissectrice OB. Nous représentons ces trois variable par φ, ω et ψ.

---

[1] Soit un corpuscule plongé dans un faisceau parallèle et homogène, d'intensité I, de section droite S : ce corpuscule de masse dm a des dimensions suffisamment petites pour que l'absorption soit négligeable ; il diffuse dans un angle solide $d\omega$ un flux d'intensité di : le pouvoir diffusant a pour expression $A = S\, di/I\, dm\, d\omega$.

Même simplifié de la sorte, le problème de la diffusion par un cristal requiert une étude fort longue. Aussi dans cette note me limiterai-je à un cas particulier : celui où les conditions géométriques de la diffusion diffèrent peu des conditions géométriques de la réflexion sélective. Soit θ_k un angle de Bragg défini par l'intervalle d qui sépare les plans P : $\sin\theta_k = k\lambda/2d$. Posons $\delta = (\varphi/2) - \theta_k$. Dans l'exposé qui suit il sera entendu que δ reste petit en valeur absolue (inférieur à 3° dans la diffusion des radiations $M_0K\alpha$ par une calcite à la température ordinaire).

1° Maintenons φ et ω constants. Si ψ croît à partir de zéro, le pouvoir diffusant diminue d'abord puis il devient constant. Il atteint donc son maximum quand le rayon diffusé satisfait aux conditions de Descartes par rapport aux plans P.

2° Représentons le pouvoir diffusant par G quand il est constant et par Γ lorsque ψ est nul. Si φ demeure constant et que ω varie, Γ reste constant, mais en général G varie. Soit γ la plus petite valeur prise G quand ω croît depuis zéro jusqu'à 2π. L'oscillation $\Gamma - \gamma$ mesure l'effet d'orientation des plans P pour l'angle de diffusion φ.

3° Le pouvoir diffusant varie de même quand δ est nul. Dans ce cas Γ mesure le pouvoir réflecteur.

4° Si δ croît en valeur absolue à partir de zéro, l'oscillation $\Gamma - \gamma$ diminue d'abord, elle s'annule ensuite. La courbe qui représente la variation de $\Gamma - \gamma$ en fonction de δ définit un domaine angulaire de diffusion. Un tel domaine est lié à chaque réflexion sélective.

5° Si Γ se rapporte à du rayonnement diffusé (et non à du rayonnement sélectivement réfléchi), l'oscillation $\Gamma - \gamma$ croît lorsque la température du cristal s'élève

Les nombres inscrits dans les tableaux suivants concernent tous la diffusion des radiations MoKα par la sylvine à la température ordinaire. Le premier tableau donne le pouvoir diffusant (désigné par A) pour $\varphi/2$ égal à θ_{220}, soit à 18°,34; en outre, OX étant parallèle à une arête de la maille cubique, ω est nul. Le second tableau définit le domaine de diffusion 400 ($\theta_{400} = 13°3'$).

	ψ..........	1°,20.	2°,14.	4°,10.	6°,4.	8°,4.	10°,4.	12°,4.	14°,4.	16°,4.
I.	$A.10^2$..........	52	19,2	7,2	$4,9_5$	3,7	3,0	2,7	2,5	2,5

	δ..........	−2°,4.	−1°,34.	−1°,4.	−34′.	+30′.	+1°.	+1°,30.	+2°.
II.	$(\Gamma - \gamma)10^2$....	$0,3_5$	$0,9_5$	5,4	$23,_6$	$28,_8$	6,5	1,2	$0,5_0$
	$\gamma.10^2$..........	$2,1_4$	$2,2_2$	$2,3_0$	$2,3_4$	$2,4_3$	$2,4_6$	$2,4_8$	$2,5_0$

LITHOLOGIE. — *Sur les roches cristallines de la région de Nemours (Algérie)*. Note de MM. **Marcel Gautier** et **Marcel Roubault**.

Les roches cristallines de la région de Nemours, telle qu'elle a été définie dans une précédente Note (1), appartiennent à deux groupes : roches grenues anciennes (granite de Nedroma) et roches microlitiques récentes (rhyolites, basaltes, andésites).

A. *Granite de Nedroma*. — L'affleurement, situé immédiatement à l'est de la localité, a une forme grossièrement elliptique (dimensions : W-E = 6^{km}, N-S = $2^{km},500$).

La roche est un granite à biotite et plagioclases, nettement calco-alcalin (éléments constants : quartz, orthose, plagioclases souvent zonés (andésine-oligoclase), biotite, un peu de muscovite ou de tourmaline; éléments accessoires : magnétite, zircon, apatite, sphène. Les analyses chimiques de deux types moyens ont conduit aux paramètres I(II).4.2.'4. (granite akéritique) et I'.'4.2.(3)4. (granite monzonitique). Ce granite contient des zones nettement leucocrates : 1° de granulite dans lesquelles la muscovite remplace la biotite; 2° de véritable aplite pratiquement dépourvue de minéraux ferromagnésiens. Ces deux types leucocrates sont, en moyenne, moins riches en plagioclases que le granite, et l'orthose y occupe une place plus importante. Ces roches ont donné comme paramètres, pour une granulite I.4.1'.'4 (granulite quasi-alcaline) et pour une aplite I.3.1'.3' (aplite alcaline). Enfin ce granite présente d'assez nombreuses enclaves homœogènes, à grain plus fin, de couleur sombre et également à plagioclases.

Le granite de Nédroma est d'âge antéliasique, car remanié dans le poudingue de Beni-Menir, dont l'âge permien est incertain en raison de l'absence de fossiles, mais dont l'antériorité au Lias fossilifère n'est pas douteuse.

B. *Roches microlitiques récentes*. — 1° *Rhyolites du Bled Chaaba et de Hammam Bou Ghara*. — Ces rhyolites, déjà décrites par L. Gentil (2), sont des rhyolites monzonitiques à plagioclases, parfois à quartz globulaire. Elles traversent le Miocène inférieur (Cartennien); les tufs qui les accompagnent s'interstratifient à la partie inférieure du Miocène moyen (Helvétien).

---

(1) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1800.
(2) *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 2e série, n° 4, 1903.

2° *Andésites de Sebabna.* — Elles couvrent de grandes étendues dans la région de la mine de fer de Sebabna et atteignent le voisinage du territoire marocain (pitons des Menasseb Kiss, près de Martimprey du Kiss). Ces roches, à biotite et à hornblende, sont de teinte assez claire. La proportion de silice révélée par l'analyse chimique montre que ce ne sont pas de véritables andésites, mais plutôt des dacites (l'analyse d'un échantillon a conduit aux paramètres II.3'.3.'4. (dacite andésitique). Les éruptions de Sebabna ont traversé le Miocène moyen; elles ont sans doute eu lieu à la fin du Miocène ou au début du Pliocène (cailloux roulés dans les hautes terrasses).

3° *Basaltes ou roches voisines.* — Ils sont disséminés dans tout le pays et couvrent de très vastes étendues (région comprise entre Nedroma et Nemours, Basse Tafna, environs de Beni-Saf).

L'examen au microscope montre la présence assez fréquente d'augite et parfois d'andésine. L'analyse chimique de 5 échantillons a conduit aux paramètres suivants (classification de A. Lacroix) :

Bb el Hassa, II.4'.3(4).4.[2.1.1'.3.], andésite labradorique.
Djebel Tegmout, II.5.'3.4.['3.1.2.(2)3.], basalte.
Mishel, 'III.5.3(4):4'[2.3.'2.2.], basalte.
Cap d'Acra (Beni Saf). II.5.(4).5.'4.[3.1.1.'3.], andésite labradorique.
Oued Zlamet, II(III).5.3.(4)5.[2.2.2.2.], basalte.

La mise en place de ces basaltes commence dès le Miocène moyen et se poursuit jusqu'au milieu du Quaternaire. Les coulées de quatre d'entre eux sont interstratifiées dans l'Helvétien (Cap Milonia, Oued Bou Selit, Ouled Riah, Oued Bekiou). Les deux gisements de Nemours et de Beni Saf montrent des coulées comprises dans les formations caillouteuses de la terrasse marine de 100^m.

HYDROLOGIE. — *Gouffres et rivières souterraines du Haut Comminges (Haute-Garonne).* Note de M. **Félix Trombe**, présentée par M. François Grandjean.

La région du Haut Comminges comprend d'importantes surfaces de calcaire cristallin principalement dans les massifs de Paloumère (altitude 1610^m), du Piéjeau (1664^m), de Cagire (1899^m), de l'Esclette (1696^m) et du Gars (1786^m). Les connaissances spéléologiques relatives à ces massifs sont

restreintes [1] [2] et leur prospection nous a révélé de nombreux orifices de gouffres et de cavernes.

Les explorations [3] qui font l'objet de cette Note ont eu lieu principalement au Nord (Paloumère) et au Sud (Piéjeau) du col de Portet d'Aspet (Haute-Garonne). La plupart des cavités s'ouvrent dans le calcaire crétacé (Urgo-Aptien) qui repose en concordance sur les terrains jurassiques.

Seize puits ou gouffres et trois rivières souterraines ont été entièrement explorés. Certains puits sont obstrués dès les premières verticales par les éboulements superficiels. La liste de ceux dont la profondeur est supérieure à 30^{m} est donnée dans le tableau suivant :

Massif.	Puits.	Altitude de l'orifice (en mètres).	Profondeur (en mètres).	Température du fond (en degrés).	Terrain à l'orifice.
Piéjeau	Coubaus	1400 (env.)	50	4,5	Calcaire (U. A.)
	Mouret	950	47	6	Schistes à faciès Albien
	Mouches	925	36	–	Calcaire (U. A.)
	Brouca	900 (env.)	35	–	Id.
Paloumère	Mourens	1500 (env.)	33	5	Id.
	La Râpe	1490	37	5	Id.
	L'Arche	1420	75	5	Schistes à faciès Albien
	Paloumère (versant Est)	1450	60	5	Id.

Massif de Paloumère. — 1° *Le versant Est-Nord-Est* (*versant d'Arbas*) avait été exploré par Martel en 1908 jusqu'à une altitude de 1100^{m} [1].

Signalons sur le même versant, respectivement à 1500 et 1490^{m} d'altitude, les gouffres du *Plantillet* (prof. 125^{m}) et de *la Glacière* (prof. 85^{m}); ce gouffre, en forme de sablier, dans sa partie supérieure contient, à partir de -25^{m}, de considérables masses de glace compacte ou concrétionnée (temp. du gouffre à -30^{m}, 0°,5).

Le même réseau hydrologique souterrain comprend, à une altitude inférieure (1350^{m}), également dans le calcaire, le ruisseau de Coumonère (long. 700^{m}) sensiblement horizontal.

---

(1) E.-A. Martel, *Annales du Ministère de l'Agriculture*, Fasc. 38, 1908, p. 16.

(2) N. Casteret, *Dix ans sous terre*, Paris, 1933, p. 241.

(3) Les explorations spéléologiques ont été effectuées avec la collaboration de MM. L. et M. Trombe, G. Dubuc, P. Chevalier, J. Legrand, H. Breneau et Guy Labour.

2° *Dans le versant Nord la grotte dite de Paloumère*, à concrétions argilo-calcaires, possède des puits inférieurs difficilement pénétrables.

3° *Le versant Sud-Ouest, versant de Ruisec* (*rivière sèche*), comporte géologiquement une bande de calcaire Urgo-Aptien limitée à l'Est par le recouvrement des schistes Albiens, à l'Ouest par l'affleurement de la dolomie jurassique (Bajocien-Bathonien). Le niveau calcaire, riche en cavités, suit la ligne de plus grande pente de la vallée de 1610 à 600^m. A cette dernière altitude jaillit une forte résurgence, la source du *lac Vert* (environ 100 litres-seconde).

Le réseau souterrain comprend près du sommet :

A 1550^m, la *grotte abîme du Cerf* (longueur 250^m) parcourue par un ruisseau de — 30 à — 123^m (perte impénétrable).

A 1520 et 1500^m, *les deux grottes abîmes de Burtetch* (*profondeur* 46 *et* 40^m) qui comportent des arrivées d'eau de faible débit (temp. 6°).

La vallée présente ensuite de nombreux affaissements superficiels ou *dolines* entre les orifices des 3 abîmes cités et la falaise de Ruisec où s'ouvrent les entrées de 2 cavernes (Alt. 1250 et 1235^m). La *caverne supérieure* est très importante (salles de plus de 100^m de long sur 60^m de large, cône d'éboulement de 70^m de hauteur, voûtes à 30 et 40^m). Deux ruisseaux occupent des galeries latérales; l'un peut être suivi dans des chutes successives à 55^m de profondeur. Ici comme dans le puits du Cerf, l'eau (temp. 6°) coule fréquemment sur la dolomie noirâtre du Jurassique (redans supérieurs des puits). La température est la même (6°) pour tout le réseau hydrologique (absorptions supérieures, caverne de Ruisec, résurgences de la vallée).

Les grandes salles de la caverne de Ruisec ont donné d'autre part :

1° Plusieurs poteries, dont une, entière, est de grandes dimensions (40^{cm} de hauteur); ses caractéristiques de pâte et de cuisson la rapprochent des poteries Néolithiques pyrénéennes, sa forme serait enéolithique [4].

2° Au voisinage de l'eau, un coléoptère Carabide (*Aphœnops cerberus*). L'existence de ce coléoptère a été signalée à l'Est du massif à une altitude plus faible (925^m, grotte de Peneblanque) [5].

En résumé, le massif de Paloumère, riche en cavités, glacières et rivières souterraines, possède, surtout dans ses hautes vallées, un régime hydrolo-

---

(4) *Bulletin de la Société Préhistorique Française*, 23, n° 3, 1936, p. 171.

(5) R. Jeannel, *Archives de Zoologie expérimentale*, 5, série Pl, n° 6, p. 478.

gique karstique; les eaux d'infiltration et d'affleurement ne sont pas purifiées par leur parcours souterrain et il convient de faire des réserves sur la pureté des eaux résurgentes qui en sont tributaires (6).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Modifications de la diffusion du glucose en présence des sels; cas des tissus végétaux.* Note (1) de Mlle **Lida Levina**, présentée par M. Marin Molliard.

Dans l'étude de la perméabilité cellulaire, il est fréquent depuis Overton qu'on place simultanément les tissus étudiés au contact de deux sortes de molécules dont le rôle expérimental est différent.

Par exemple dans les recherches récentes de L. Hofmeister (2), le glucose est utilisé comme *base plasmolytique* pour déterminer, à concentration convenable, un certain degré de plasmolyse de la cellule étudiée; l'addition d'une concentration choisie d'un corps tel que l'urée augmente d'abord la plasmolyse qui régresse ensuite. La courbe de la plasmolyse permet de déterminer une constante caractérisant la perméabilité de la cellule à l'urée.

F. C. Steward (3) applique le même principe à l'étude de l'action de la plasmolyse sur la diffusion au travers des tissus végétaux. Une tranche de Betterave est mise par ses deux faces au contact d'une solution de $CaCl^2$ de concentration convenable pour produire un degré donné de plasmolyse. Dans le liquide en contact avec une face, on ajoute une autre substance : le glucose; on étudie la diffusion par dosage de cette substance dans le liquide en contact avec l'autre face. Dans une série d'expériences comparatives, le plasmolysant est en concentrations variables, la substance diffusante en concentration fixe. L'action de la plasmolyse sur la diffusion est directement mise en évidence.

Les deux techniques prises pour exemple admettent le même postulat : la présence du plasmolysant ne modifie pas le phénomène concernant la

(6) La source du Surgeint (70 l/sec) qui jaillit au contact du Jurassique (Sud d'Arbas) est dans ce cas. Elle doit néanmoins alimenter prochainement de nombreuses communes de la vallée.

(1) Séance du 4 juillet 1938.

(2) *Bibliotheca botanica*, Heft **113**, 1935.

(3) *Protoplasma*, **11**, 1930, p. 521.

substance à laquelle il est adjoint : dans l'expérience de Hofmeister, le glucose, base plasmolytique, qui ne pénétrait pas dans la cellule quand il était seul à son contact, ne pénètre pas davantage une fois l'urée ajoutée; c'est uniquement la pénétration de l'urée qui explique la partie de la courbe où l'urée est présente. Dans l'expérience de Steward, le $CaCl^2$ n'a pas d'autre action que son action plasmolysante : si la plasmolyse était produite avec du glucose, en concentration isotonique au $CaCl^2$, la diffusion d'une quantité de glucose surajoutée d'un seul côté se produirait pour la même quantité comme en présence de $CaCl^2$. Diverses expériences montrent que ce postulat doit être soumis à une critique expérimentale.

Un dispositif rappelant un peu celui de Steward met en contact deux volumes de solution avec les deux faces d'un disque de Pomme de terre (épaisseur 5^{mm}). S'il y a une différence entre les deux solutions, la diffusion doit se produire au travers du disque avec une vitesse réglée par les conditions de perméabilité offertes par les cellules, qu'il y ait ou non plasmolyse.

Si sur la face A est installée une solution de glucose moléculaire et sur la face B de l'eau, le glucose passe très faiblement; après 24 heures, en B, il n'y en a que des traces indosables; après 48 heures, 0,00001 molécule.

On peut augmenter la concentration en A sans changer notablement le résultat (avec du glucose 2 N, on retrouve en B, après 24 heures, moins de 0,00001 molécule). Si l'on mélange en A saccharose et glucose, de manière à faire une solution également normale en saccharose et glucose, il ne passe vers l'eau que des traces indosables de glucose.

Les faits sont tout différents si, en A, la solution, normale en glucose, comporte simultanément un sel tel que IK.

Concentration en A.	Glucose passé, en B (en molécule) de 0 à 24 heures.	de 24 à 48 heures.
Glucose N + IK N	0,00010	0,00054
» » + IK N/2	0,00006	0,00024
» » + IK N/4	0,00001	0,00010

Donc la diffusion du IK modifie complètement la perméabilité du disque de Pomme de terre pour le glucose.

L'expérience peut être réalisée suivant un type un peu différent, fournissant des résultats plus démonstratifs encore : on place en A et B la même substance plasmolysante; on ajoute, en A uniquement, le glucose dont on étudie la diffusion. On aura par exemple en A : saccharose N + glucose N; en B, saccharose N. Ou bien c'est IK qui sera employé comme plasmo-

lysant des deux côtés du disque. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Plasmolysant utilisé en A et B.	Glucose passé (en molécule) de 0 à 24 heures.	de 24 à 48 heures.
Saccharose N	traces indosables	0,00004
IK N	0,00041	0,00062
IK N/2	0,00024	0,00057

Ainsi la diffusion du glucose est considérablement augmentée du fait de la présence de IK. On a choisi avec ce sel une substance déterminant évidemment des lésions des cellules. Les mêmes phénomènes se trouveraient réalisés, avec moins d'intensité toutefois, en présence de NaCl, $CaCl^2$, etc. qui sont moins toxiques.

Il est donc nécessaire de déterminer avec soin, dans l'emploi des *essais partiels*, en plasmométrie, les substances qu'on peut associer. Sans doute, après plasmolyse par le glucose qui ne pénètre pas dans la cellule, l'addition d'un sel fait-elle pénétrer le glucose en même temps que le sel lui-même. Sans doute aussi, les expériences analogues à celles de Stewart donnent-elles une mesure inexacte de la diffusion dans un tissu plasmolysé : le coefficient de diffusion relativement élevé présenté par le glucose en présence d'un sel semble la conséquence de l'action du sel sur les cellules vivantes.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Lobéliacées. Développement de l'embryon chez le* Lobelia syphilitica *L.* Note de M. **Pierre Crété**, présentée par M. Pierre-Augustin Dangeard.

Chez le *Lobelia syphilitica*, la cellule-œuf, allongée en tube, se partage par une cloison transversale en deux cellules superposées très inégales *ca* et *cb* (*fig.* 1). La cellule inférieure *cb*, par une série de divisions, surtout transversales, engendre la partie inférieure, assez développée, d'un suspenseur filamenteux. Elle ne prend pas part à la construction de l'embryon proprement dit, mais, à ses dépens, se produit un bourgeonnement cellulaire particulier sur la signification duquel je reviendrai dans une autre publication.

La cellule supérieure, *ca*, comme le démontrent les figures 2 à 8, donne une tétrade en T à trois étages, *l*, *ph*, *h*. L'étage *l*, bicellulaire, par cloisons méridiennes, produit quatre octants supérieurs, aux dépens desquels se développe la partie cotylée, par des

processus de division que mettent suffisamment en lumière les figures 10, 12, 14, 15 et 16. L'étage *ph*, monocellulaire, par cloisons méridiennes cruciales, donne naissance à quatre octants inférieurs (*fig.* 11). Les figures 12 à 15 montrent comment se différencient, dans cet étage, les trois histogènes, dermatogène, périblème et plérome. Cet étage produit toute la partie hypocotylée. L'élément inférieur de la tétrade, *h*, se



Fig. 1 à 17. — *Lobelia syphilitica* L. — Les principaux termes de développement de l'embryon. *ca*, cellule apicale, et *cb*, cellule basale du proembryon bicellulaire; *l*, cellule fille supérieure de *ca* ou partie cotylée; α et β, cellules filles de l'octant supérieur; *ph*, cellule fille supérieure de *l'* ou partie hypocotylée; *ha*, cellule fille supérieure de *h*, génératrice des initiales de l'écorce de la racine et de la portion médiane de la coiffe; *hc* et *hd*, cellules filles de *hb*, génératrices de quelques éléments du suspenseur et de la portion culminante de la coiffe; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *iec*, cellules filles de *ha*, initiales de l'écorce de la racine. G. : 410.

partage, par une cloison transversale, en deux cellules superposées, *ha* et *hb*. La cellule *ha*, par divisions verticales cruciales, donne quatre cellules circumaxiales (*fig.* 12), qui, un peu plus tard, se segmentent tangentiellement (*fig.* 14 et 15); elles donnent ainsi naissance à des éléments périphériques qui entrent dans la composition de la coiffe et à quatre cellules intérieures adjacentes à l'axe. Celles-ci se partagent par des cloisons à peu près horizontales en deux éléments superposés (*fig.* 16 et 17); le groupe des quatre éléments supérieurs, ainsi engendrés, constitue la tétrade des initiales de l'écorce de la racine; les quatre éléments inférieurs, en se cloisonnant encore transversalement, puis verticalement, donneront la portion centrale de la

coiffe. La cellule *hb* se divise encore en deux éléments superposés *hc* et *hd* (*fig.* 9 et 13); elle donne naissance à des éléments (*fig.* 16) qui peuvent entrer dans la construction de la portion culminante de la coiffe et à la portion supérieure, rétrécie, du suspenseur.

En résumé, les lois du développement de l'embryon, chez le *Lobelia syphilitica*, sont fondamentalement identiques à celles que R. Souèges [1] a décelées chez le *Campanula patula* et le *Jasione montana*, deux espèces de la famille des Campanulacées. Chez le *Lobelia*, cependant, les initiales de l'écorce de la racine ne se différencient pas directement aux dépens des quatre premières cellules intérieures de l'étage *ha*, mais aux dépens des cellules filles de ces cellules. Les divisions qui président à cette différenciation rappellent celles qui ont été observées chez l'*Urtica pilulifera* [2]. Ces recherches embryogéniques démontrent les très étroites affinités des Campanulacées et des Lobéliacées.

CHIMIE AGRICOLE. — *Sur la localisation du cuivre dans les tissus foliaires de la vigne après traitement au sulfate de cuivre*. Note de MM. **Pierre Castel** et **Marcel Bosc**, présentée par M. Émile Schribaux.

Le but de cette étude est de rechercher si le cuivre pénètre ou non dans les tissus foliaires de *Vitis vinifera* L., après les sulfatages que nécessite la défense du vignoble contre le Mildiou.

La solution de ce problème n'est pas sans importance pratique; elle a depuis longtemps préoccupé les chercheurs.

D'après Schlœsing (*Bull. de la Soc. nationale d'Agriculture de France*, séance du 11 nov. 1885), le cuivre est absorbé par la plante en quantité assez grande pour donner aux liquides constitutifs des feuilles une concentration incompatible avec le développement du parasite. Cornu (*ibid.*, séance du 14 mars 1886) pensait au contraire que le métal est plus spécialement retenu par les membranes que le tube germinateur des zoospores est obligé de percer pour opérer l'infection de la feuille. Millardet [1] sépara la cuticule du reste de la feuille par destruction du tissu foliaire

---

(1) R. Souèges, *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 2009; **206**, 1938, p. 278.

(2) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 68, 1921, p. 172.

(1) *Nouvelles recherches sur le développement du Mildiou et de l'Anthracnose*, Paris, 1887.

à l'aide d'acide sulfurique convenablement dilué. Il montra ensuite expérimentalement que la cuticule isolée possède à un haut degré le pouvoir de fixer le sulfate de cuivre d'une solution de ce sel. Et c'est en raison de la préservation à longue échéance que pouvait donner, dans une certaine mesure, une pulvérisation de sulfate de cuivre, que Millardet concluait à une « pénétration du cuivre de la face supérieure à la face inférieure de la feuille ».

Nous nous sommes proposé d'utiliser une technique histochimique qui, moins brutale que la méthode chimique employée par Millardet, conserve l'architecture de l'organe à étudier et permette une localisation du cuivre.

Les prélèvements des feuilles ont été échelonnés de quelques jours à deux mois après la pulvérisation de sulfate de cuivre. Les feuilles ont été soigneusement débarrassées de tout dépôt superficiel.

Dans le but d'obtenir simultanément la fixation des tissus et la précipitation du cuivre *in situ*, sous forme de sulfure de cuivre, nous avons préparé le mélange suivant

(1) alcool absolu *aa*, chloroforme *aa*, ClH pur 2 %,

dans lequel nous avons fait passer jusqu'à saturation un courant d'hydrogène sulfuré pur.

Ce liquide constitue un fixateur capable de véhiculer à travers les tissus une proportion élevée d'hydrogène sulfuré en milieu chlorhydrique. En outre, la fixation-imprégnation des pièces est rapide (2 heures). Il peut y avoir formation de grains noirs de sulfure de fer, mais on les différencie facilement des dépôts de sulfure de cuivre par la réaction au ferrocyanure de potassium pratiquée sur les coupes, et qui fait apparaître un liséré bleu de Prusse autour des pigments ferrugineux.

De plus, une contre-épreuve est toujours faite avec des feuilles n'ayant pas reçu de sulfate de cuivre.

Nous avons, en deuxième lieu, préparé et utilisé le fixateur suivant :

(2) formol à 10 pour 100 100^{cm^3}; arsénite de soude $2^g,5$; ClH pur 2^{cm^3}.

Les pièces y sont laissées pendant trois jours. Le cuivre précipite à l'état d'arsénite de cuivre vert.

L'alcool, le formol et l'arsénite de soude n'ont été utilisés qu'après essais montrant l'absence de métaux usuels dans ces produits.

Dans un cas comme dans l'autre, les inclusions ont été faites à la paraffine. Les coupes, d'une épaisseur de 5^{μ}, ont été faites au microtome de

Minot. Elles ont été déparaffinées et fixées sur lame suivant la technique histologique courante. Les coupes s'accommodent d'une légère coloration de fond à l'éosine et même de la double coloration hématéine-éosine, sans que l'observation des dépôts métalliques soit gênée.

Résultats. — Avec le réactif (1) nous avons observé une localisation très nette du cuivre sur la cuticule. La cuticule a un très grand pouvoir de rétention vis-à-vis du cuivre, ce qui confirme les résultats de l'expérience de Millardet à ce sujet. Mais aucun dépôt du métal n'a été décelé à l'intérieur des cellules. Les tissus lacuneux et palissadique n'en renferment pas.

Avec le réactif (2) les résultats sont identiques; sur la cuticule, le cuivre est moins visible que dans l'expérience précédente, mais il devient très apparent après immersion des coupes, pendant 20 minutes, dans une solution à 1 pour 100 de diphénylcarbazide dans l'alcool à 60°.

En outre, de nombreuses coupes ont été soumises à l'action de divers réactifs très sensibles du cuivre : le ferrocyanure de potassium, l'alpha-benzoïnoxime, le sel d'ammonium de la nitroso-phényl-hydroxylamine, la solution concentrée d'acide bromhydrique renfermant des traces de brome libre, le réactif de G. Bertrand et de Saint-Rat à l'urobiline.

En aucun cas il n'a été possible de mettre en évidence la présence du cuivre à l'intérieur des organes sulfatés.

Il est donc permis de conclure que, dans le cas des sulfatages, tels qu'on les pratique habituellement dans le vignoble, le cuivre se localise nettement sur la cuticule et qu'il ne pénètre pas à l'intérieur des tissus foliaires de *Vitis vinifera* L.

ZOOLOGIE. — *Divers modes de sexualité chez les Mollusques Lamellibranches de la famille des Pectinidés; changement de sexe et hermaphrodisme transitoire chez* Chlamys varia *L.* Note [1] de M. **Jean Dalmon**, présentée par M. Charles Pérez.

Les Pectinidés des côtes atlantiques françaises, représentés par les genres *Pecten*, *Chlamys* et *Hinnites*, résument, dans leur évolution génitale, les divers modes connus chez les Mollusques Lamellibranches.

Nous avons étudié la reproduction de ces trois genres dans les espèces *Hinnites distortus* da Costa (= *Pecten pusio* L.) *Pecten maximus* L., *Chlamys opercularis* L. et *Chlamys varia* L.

(1) Séance du 4 juillet 1938.

La glande génitale des Pectinidés, dite bosse de polichinelle, se trouve tout entière en avant du muscle adducteur, sous la masse hépatique. Les organes de Bojanus, évacuateurs des produits génitaux, sont placés contre le muscle, de part et d'autre de cette glande, traversée elle-même par les circonvolutions de l'intestin.

Une coloration particulière de la bosse de polichinelle caractérise extérieurement chaque sexe et son évolution.

Les éléments gonadiaux sont élaborés dans des glandes à acini plus ou moins sphériques, et l'émission ou la ponte se font par l'intermédiaire de leurs canaux vecteurs ciliés confluents, qui débouchent dans chacun des organes de Bojanus.

Hinnites distortus da Costa est unisexué. Chaque individu, au cours de son existence, évolue vers un type bien déterminé de mâle ou de femelle, à pourcentage égal, sans aucune alternance.

Pecten maximus L. et *Chlamys opercularis* L., au contraire, sont hermaphrodites. Chaque individu présente une glande génitale partagée en deux parties, l'une postérieure mâle (blanche), l'autre antérieure femelle (rouge), avec protérandrie et sans autofécondation possible.

Chlamys varia L. a une évolution génitale toute particulière et possède un stade d'hermaphrodisme simultané.

Grâce à la coloration différente de la bosse de polichinelle, nous avons pu établir un pourcentage des deux sexes sur un matériel prélevé au banc de La Flotte (île de Ré) et en golfe du Morbihan, pendant deux périodes de reproduction (1936-1937 et 1937-1938).

L'animal entre, en général, en activité génitale au début de l'année. A cette époque la proportion des mâles (blancs) est la plus grande par rapport aux animaux immatures à glande diaphane. En juin le nombre des femelles à glande jaune d'or prédomine. Entre ces trois types, au cours de l'évolution saisonnière, se placent des individus dont la glande commence à prendre une teinte jaune très pâle, surtout vers la pointe de la bosse de polichinelle. Après la ponte (en juillet), la glande entre, pour tous les individus, dans une période de repos et de vacuité. Le pourcentage des femelles est variable. Il est augmenté par année chaude avec ponte précoce.

Histologiquement, les glandes blanches correspondent à des acini bourrés par une spermatogénèse intense. En allant de la périphérie à la lumière de l'acinus, on trouve : des spermatogonies, des spermatocytes, des spermatides et des spermatozoïdes si l'animal est à maturité.

Chez les individus dont la glande est d'un beau jaune d'or, en général les acini sont bourrés d'oocytes. Ceux qui présentent une teinte jaunâtre uniforme dans toute la glande ont des acini avec le centre vide et la périphérie occupée par une oogénèse en évolution. Mais les glandes ayant seulement la pointe jaunâtre et le reste blanc, un peu diaphane, sont extrêmement intéressantes au point de vue biologique. *Dans le même acinus*, on trouve à la fois une spermatogénèse et une oogénèse, qui se traduisent par la présence de spermatogonies et d'oogonies et même de spermatozoïdes et d'ovules.

Nous avons actuellement, dans notre matériel histologique, trois types de cette phase transitoire.

Le *premier type* est marqué sur la glande entière dont les acini sont complètement vides, par une localisation active à l'opposé de la pointe (près de la communication avec l'organe de Bojanus) d'acini présentant au centre des spermatozoïdes et, à la périphérie, des oogonies et des oocytes. Sur quelques coupes on voit des spermatozoïdes en émission.

Sur *le second*, la partie antérieure de la glande présente des acini dont la lumière est vide et, à la périphérie, des oogonies, des oocytes et des spermatogonies, *dans le même acinus*.

En remontant vers la partie postérieure de la glande, on trouve des acini avec, à la fois, en allant du centre à la périphérie : des spermatozoïdes, des oocytes et, entre ces derniers, des spermatogonies.

Sur *le troisième*, la maturation de la glande est uniforme et chaque acinus montre : des spermatides au centre et des oocytes à la périphérie, et sur certaines coupes, les oocytes semblent repousser les spermatides pour se faire un passage vers la lumière de l'acinus.

En résumé, chez *Chlamys varia* L., l'hermaphrodisme protérandrique se présente sous la forme de changement de sexe, mais avec une évolution tellement rapide qu'on peut constater, chez certains individus, une conjonction et une superposition des deux stades mâle et femelle, dans la même glande, le même acinus, avec présence simultanée, de gamètes des deux sexes, à un stade si proche de la maturité que la possibilité d'une autofécondation ne peut être exclue *a priori*.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Démonstration de l'existence de fluctuations dans l'aspect physique et chimique des complexes lipo-protéiques (Mouvement brownien chimique).* Note de MM. **Israël Grundland** et **Henri Bulliard**, présentée par M. Charles Pérez.

Nous avons pu rapprocher l'évolution morphologique des lipides surrénaux dans nos préparations microscopiques du comportement des complexes lipo-protéiques isolés, vis-à-vis des solvants des corps gras.

M. Macheboeuf, d'autre part, a réussi à obtenir, aux dépens du sérum, des complexes lipo-protéiques qui précipitent à peu près quantitativement aux environs du pH 3,9 à 3,8 et se remettent en solution limpide dans l'eau, lorsque l'on ramène le pH à 7. Ces solutions aqueuses sont parfaitement limpides, et pourtant elles sont constituées seulement par moins de 60 pour 100 de protides et plus de 40 pour 100 de lipides. Dans la fraction lipo-protéique ainsi extraite des albumines du sérum, *non seulement les lipides sont solubles dans l'eau et sont masqués à leurs solvants, mais en outre les protéides elles-mêmes sont masquées à leur réactif coagulant qu'est l'alcool.*

Or, quand les conditions sont telles que le complexe lipo-protéique isolé cède sa graisse aux solvants, dans les mêmes conditions la graisse disparaît également sur notre coupe montée à la paraffine (au moment du passage par le toluène). Nous avons l'aspect clair de la préparation microscopique, qui nous permet de dire que la surrénale est riche en graisses. Sur des préparations coupées à congélation, la coupe est riche en plages soudanophiles, par conséquent riche en graisses. Cet aspect correspond à une dissociation du complexe lipo-protéique.

Au moment où le toluène ne peut plus s'emparer de la graisse des complexes isolés, la coupe correspondant à cet état énergétique est sombre; à congélation, elle n'est pas soudanophile. Nous disons que la surrénale est pauvre en graisses. Cependant *ceci ne correspond nullement à un départ des graisses et*, par contre, *traduit une augmentation de cohésion au sein du complexe lipo-protéique.*

Dans cette évolution parallèle chimique et morphologique, nous pensons voir l'expression de divers aspects de l'activité moléculaire du complexe lipo-protéique. En effet, entre une phase aqueuse et une autre constituée par un complexe lipo-protéique se crée un équilibre instable. L'excitation, quelle que soit sa nature, trouble cet équilibre instable en agissant soit sur le libre parcours moyen, soit sur la densité et le plus souvent sur les deux

facteurs à la fois. L'introduction de quelques molécules crée une perturbation du système donné, qui pour un libre parcours peu modifié, recevra davantage de projectiles.

Si l'on continue à troubler le système donné par une addition de nouvelles molécules, ce libre parcours moyen des ions diminuera en proportion inverse de leur densité. Il en résultera que le complexe lipo-protéique, après avoir reçu un maximum de projectiles par unité de surface, en recevra d'autant moins que la densité des ions sera grande (*Viscosité des mélanges de gaz*, Maxwell, Kuenen, Chapman, Enskog). La répercussion sur ledit complexe sera d'abord le resserrement des liens à l'intérieur de son complexe-sel, par suite d'augmentation de son énergie ; puis, consécutivement à la diminution de son énergie de translation, une détente à l'intérieur de son complexe-sel (dissociation). Le relâchement à l'intérieur du complexe, causé soit par la carence, soit par l'excès d'excitants (états de souffrance de l'organisme), se manifeste par l'aspect clair de la coupe à la paraffine. Le resserrement des liens (activité physiologique normale), par contre, s'extériorise morphologiquement par un aspect sombre de la préparation microscopique montée à la paraffine ; la graisse est en effet masquée à son solvant, et même les fractions protidique basique et lipidique acide retiennent les colorants. L'évolution morphologique des lipides s'inscrit sur une courbe sinusoïdale ; de riches en graisses, les préparations microscopiques paraissent s'en appauvrir, pour réapparaître riches ensuite, sous l'influence d'une excitation que l'on continue.

Dans le cas du démasquage que nous avons obtenu, l'atmosphère nouvelle dans laquelle s'est trouvée la préparation n'a pas pu assurer au complexe lipo-protéique l'apport énergétique qu'il recevait dans le système vivant de la lapine, d'où il résulta une dissociation du complexe. Dans le cas du masquage, le complexe lipo-protéique de la surrénale, qui se trouvait dissocié dans le système vivant du cobaye, du fait de l'échange énergétique avec le nouveau milieu, a vu son énergie augmenter, il en résulta la recombinaison du complexe lipo-protéique.

Examinons maintenant les cadres mathématiques de *l'activité moléculaire*, nous voyons que cette activité est en rapport inverse de la viscosité, donc dans le cas étudié, inverse de la cohésion du complexe lipo-protéique. Ceci s'explique facilement par le fait que, dans le complexe dissocié, les déplacements dans certaines directions sont plus facilement réalisables, donc enregistrés avec plus de facilité et de fréquence. Ce stade intéressant pour une étude du comportement moléculaire (dissociation), cède cepen-

dant, *au point de vue importance biologique*, la place au moment où la cohésion (la viscosité) est la plus forte, où les mouvements des ions deviennent synchrones et si rapides qu'ils ne peuvent plus être suivis.

A ce moment-là, les irrégularités, les déplacements sont réduits au strict minimum : les chocs que reçoit une particule sont très fréquents et se compensent presque exactement. Les fluctuations résulteraient d'une altération de cet équilibre tendant à diminuer l'activité moléculaire.

Conclusion. — Nous avons rapproché l'évolution morphologique des lipides surrénaux dans nos préparations microscopiques, du comportement des complexes lipo-protéiques isolés, vis-à-vis des solvants des corps gras. Dans cette évolution parallèle chimique et morphologique, nous pensons voir l'expression de divers aspects de l'activité moléculaire du complexe lipo-protéique. En partant de cette hypothèse, nous avons pu masquer et démasquer les graisses sur des préparations microscopiques.

Ces constatations sont susceptibles de nous permettre l'observation des fluctuations dans la structure physique et chimique du complexe lipo-protéique et par là-même nous mener à l'étude du mouvement brownien chimique.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur les variations de la viscosité du sérum antivenimeux en présence de son antigène.* Note [1] de M. **Jean Loiseleur**, présentée par M. Émile Roubaud.

Dans le sérum sanguin, les particules sériques sont hydratées, c'est-à-dire que chacune est entourée de couches d'eau liées et orientées (Kruyt). Par suite les particules dispersées sont beaucoup plus volumineuses que les molécules d'eau qui les entourent et présentent une résistance au déplacement dans le milieu de suspension : d'où une viscosité notable, résultant de deux facteurs, la taille des particules et leur volume respectif par rapport au solvant.

I. Si l'on ajoute de l'eau à un sérum quelconque, il y a dilution du solvant. La viscosité présente une chute immédiate et se stabilise à cette valeur inférieure, ce qui montre que l'hydratation des particules n'est pas modifiée, tout au moins dans les premières minutes consécutives. Pour

---

[1] Séance du 4 juillet 1938.

une addition de 10 pour 100 d'eau, la viscosité diminue ainsi de 8,9 pour 100 (partie pointillée de la courbe).

Si l'on répète l'expérience, non plus avec de l'eau, mais avec une solution protéique *quelconque*, le phénomène reste le même; la chute de la viscosité est simplement moins marquée, le co-volume des particules protéiques diminuant le volume absolu de l'eau ajoutée.

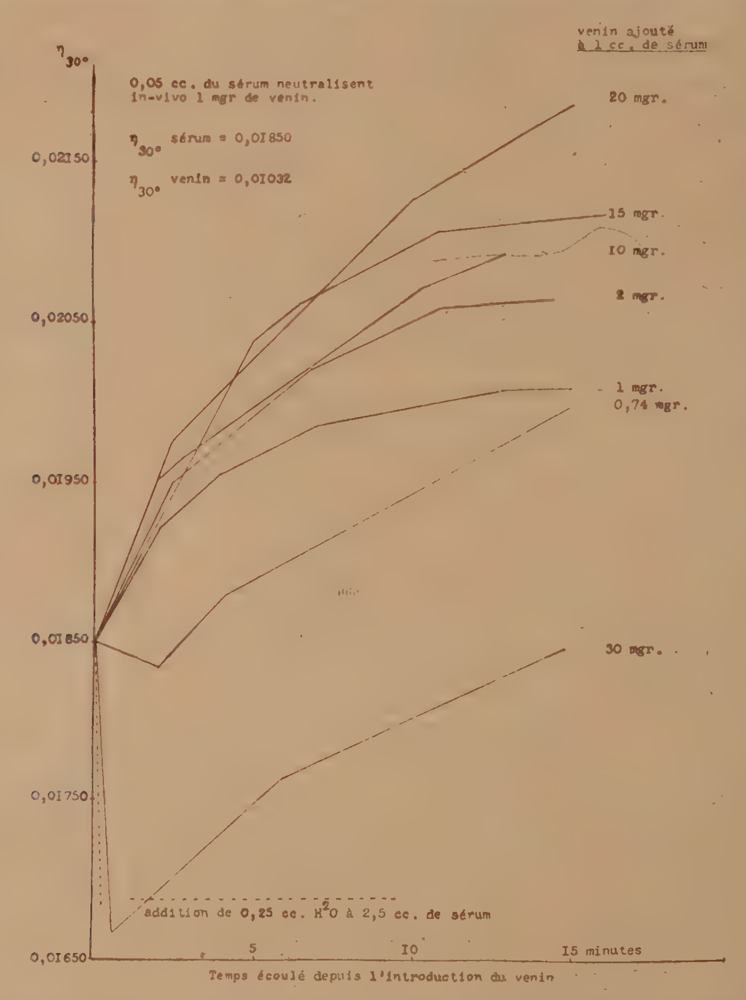
II. L'allure du phénomène change totalement quand on met en présence *un sérum antivenimeux et son antigène*. L'expérience a été faite avec une solution de venin (*Vipera Aspis*) et le sérum spécifique correspondant. Le viscosimètre est constitué par deux cylindres coaxiaux, l'un servant de cupule et animé d'un mouvement uniforme de rotation, l'autre entraîné par la solution et équipé d'un miroir et d'un dispositif de zéro. La constance de la température (30°) est assurée au 1/20e de degré ($\pm$1/40^{e}). 2$^{cm^3}$,5 de sérum sont introduits dans l'appareil. Le viscosimètre une fois équilibré (plateau de la courbe), on ajoute le venin et l'on suit les variations de la viscosité.

Pour une zone convenable des concentrations, on observe toujours une augmentation de la viscosité. Cette augmentation se manifeste immédiatement, dès le contact du venin et du sérum; elle augmente dans les minutes qui suivent, et la viscosité ne s'établit à une nouvelle valeur stable qu'après une latence de quelques minutes. Ceci démontre que la combinaison du sérum et du venin est lente et progressive. L'intensité du phénomène dépend de la quantité d'antigène mise en œuvre. En additionnant un même volume de sérum de quantités respectivement croissantes de venin, on constate d'abord une augmentation continue et proportionnelle de la viscosité. Fait important, le maximum (augmentation de 18,1 pour 100) est atteint quand la quantité de venin introduite (20^{mg} pour 1$^{cm^3}$ de sérum) correspond à celle indiquée par le dosage biologique (*voir* la figure). Si l'on poursuit l'expérience avec des doses supérieures de venin (30^{mg} pour 1$^{cm^3}$ de sérum), il y a un renversement brutal de la courbe qui présente d'abord une chute, suivie d'un relèvement progressif.

L'allure du phénomène est suffisamment démonstrative pour permettre de baser l'étalonnage d'un sérum sur une série de mesures de viscosité.

III. Dans le phénomène précédent, deux actions antagonistes se sont superposées, d'une part la dilution par l'eau non liée de la solution de venin (il a été montré précédemment que cette dilution entraîne une

diminution de la viscosité) et d'autre part l'action du venin sur les particules du sérum spécifique. Le fait que l'effet final sur la viscosité se traduit



Effet de l'addition de quantités croissantes de venin à $2^{cm^3},5$ de sérum antivenimeux. La viscosité augmente d'abord proportionnellement et atteint son maximum pour 20^{mg} par centimètre cube. Au delà de cette valeur qui correspond à l'effet biologique maximum du sérum, l'allure de la courbe change entièrement.

par une augmentation montre que l'action intéressant les particules protéiques a été prépondérante. Conformément à ce qui a été exposé initialement, il y a donc eu augmentation de la taille des particules sériques par

accolement des molécules du venin, preuve de la fixation directe de l'antigène sur l'anticorps. L'examen des courbes montre que, pour une certaine zone de concentration, cette combinaison se forme immédiatement, augmente progressivement avec le temps et que son intensité est proportionnelle à la quantité des constituants de la réaction.

En résumé un sérum antivenimeux subit, au contact de son antigène spécifique, une augmentation immédiate de viscosité, résultant de la fixation directe de l'antigène sur les particules sériques.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Étude de l'action peroxydasique de l'hémoglobine.* Note [1] de MM. **Michel Polonovski** et **Max Jayle**, transmise par M. A. Desgrez.

Il est classique d'attribuer à l'hémoglobine des propriétés peroxydasiques analogues à celles des peroxydases, mais d'une activité calalytique qui, d'après Willstätter, est environ 10000 fois inférieure à celle de préparations actives de peroxydase végétale.

Ces catalyseurs se différencient déjà par leur comportement différent vis-à-vis de la chaleur et surtout vis-à-vis du peroxyde qui détruit rapidement l'hémoglobine.

L'étude de la catalyse de la réaction *peroxyde-iodure de potassium* montre la cinétique différente des systèmes peroxydasiques. La vitesse de libération d'iode dans le cas de la peroxydase est continue et régulière et s'inscrit selon une droite. Elle devient nulle au contraire dans le cas de Hb quand est réalisé un certain état d'équilibre $I^2 \rightleftharpoons 2IH$.

Quand on modifie le système peroxydase-peroxyde-iodure par l'addition d'un réducteur tel que l'hyposulfite, le glutathion, la cystéine, l'acide ascorbique et qu'on titre l'iode libéré en retour, on trouve les mêmes valeurs qu'en l'absence de réducteurs. Dans le cas de Hb, la vitesse de la réaction varie considérablement selon le réducteur utilisé.

L'activité du système est liée dans le cas de l'hémoglobine au potentiel d'oxydo-réduction du milieu, alors qu'elle en est indépendante pour toutes les peroxydases quand on utilise les réducteurs ci-dessus cités.

---

(1) Séance du 4 juillet 1938.

Nous résumons brièvement la méthode de dosage de l'activité peroxydasique que nous avons mise au point :

On introduit dans une capsule plongeant dans un thermostat à 25° et munie d'un système d'agitation mécanique : 1^{cm^3} de la solution de la peroxydase, 3^{cm^3} IKM/10, $0^{cm^3},5$ acide ascorbique M/10. Dans un autre récipient on introduit 10^{cm^3} de solution de citrate M/20 au pH d'action optimum de la peroxydase, 1^{cm^3} de peroxyde N/10 et trois gouttes d'empois d'amidon, le tout maintenu à la température de 25°. L'agitateur étant en mouvement, on introduit rapidement le contenu du deuxième récipient dans le premier en mettant en marche au même instant un chronomètre. On note le temps d'apparition brusque de la coloration bleue. On refait la même opération en faisant varier les quantités de solution d'acide ascorbique M/10.

On a ainsi effectué un dosage en retour de l'iode libéré par le système en activité et on calcule graphiquement la quantité d'iode N/100 libérée au bout de 3 minutes.

Nous exprimons cette quantité en unités d'iode (U.I) et nous calculons le coefficient d'activation de la réaction C.A. = U.I./U.I.$_t$, U.I.$_t$ étant la quantité d'iode N/100 libérée par le système témoin sans catalyseur.

Ce procédé nous a permis de déterminer les U. I. dans différents systèmes en faisant varier le catalyseur et le peroxyde :

	U. I.	P. Z. [1].	C. A.
1° 6^{mg} Hb			
avec H^2O^2	12	0,5 à 1	77
C^2H^5OOH	24	0,5 à 1	545
2° Peroxydase du lait			
avec H^2O^2	24	24	163
C^2H^5OOH	1,3	2	45
3° Peroxydase du plasma oxalaté			
avec H^2O^2	1,3	0	10,5
C^2H^5OOH	3	0	68

Ces chiffres mettent en évidence la spécificité des systèmes peroxydasiques de l'hémoglogine vis-à-vis des hydroperoxydes d'alcoyles ROOH et la spécificité de la peroxydase du lait vis-à-vis de H^2O^2. Cette dernière rentre donc dans le sous-groupe des hydroperoxydases, tandis que le système peroxydasique de Hb rentre dans le groupe des hydroalcoyloperoxydases ainsi que la peroxydase du plasma.

---

(1) Les P. Z. (Purpurogallin-Zahl) sont déterminés selon la méthode de Willstätter et Stoll.

D'autre part le système Hb-peroxyde oxyde l'acide ascorbique rapidement, alors que l'oxydation de cette substance par les peroxydases est très lente.

Le mécanisme de l'action peroxydasique de l'hémoglobine a été élucidé par une étude spectrographique et colorimétrique.

Par action des peroxydes sur Hb on obtient un dérivé d'oxydation de coloration rouge violacé différant du composé initial par deux équivalents d'oxydation suivant la réaction *a*. Il est très instable dans la zone du pH optimum du système peroxydasique et se transforme très rapidement en l'absence du substrat en méthomoglobine (réaction *b*). Au contraire, en présence d'une substance réductrice, l'équation est réversible (réaction $a + c$). Cet équilibre est caractéristique du système peroxydasique en activité.

$$\mathrm{Hb(Fe)^{II}} \underset{(a)}{\overset{(c)}{\rightleftarrows}} \mathrm{Hb(Fe)^{IV}} \xrightarrow{b} \mathrm{Hb(Fe)^{III}}.$$

Cette étude permet de différencier l'action peroxydasique de l'hémoglobine de celle des peroxydases, mettant en évidence la spécificité des systèmes peroxydasiques vis-à-vis du peroxyde et du substrat. Elle nous a permis de scinder le groupe des peroxydases en deux sous-groupes : celui des hydroperoxydases et celui des hydroalcoyloperoxydases.

Le mécanisme peroxydasique de l'hémoglobine est expliqué par l'existence d'un dérivé d'oxydation supérieur de Hb qui, dans le système en activité, se trouve en équilibre avec sa forme réduite. Enfin cette étude a permis de reclasser l'hémoglobine dans le groupe des catalyseurs peroxydasiques biologiques.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence de quelques charbons sur la fermentation alcoolique.* Note de Mme **Yvonne Jérome-Lévy**, présentée par M. Maurice Javillier.

Si, dans un milieu sucré ensemencé avec de la levure, on introduit du charbon pulvérisé, on constate une accélération du dégagement du gaz carbonique et une plus grande multiplication des cellules de levure. Dès 1913 Söhngen [1] établissait ces faits et, depuis, Abderhalden [2] et ses

(1) *Folia microbiologica*, 2, 1913, p. 94; *Ann. Brass. Dist.*, 17, 1914-1919, p. 252.
(2) *Fermentforschung*, 5, 1921-1922, p. 89, 110, 255; 6, 1922, p. 137, 143, 162, 345.

collaborateurs les ont étendus en démontrant qu'en présence de noir animal, il y a modification du caractère de la fermentation; il se fait une production anormale d'aldéhyde acétique, qui, en présence de fortes quantités de charbon, est adsorbé en grande partie, et une augmentation de la quantité de glycérine. Reinhard et Obrastzova (³) n'ont confirmé la notion d'accélération du dégagement de CO^2 que pour des températures de 20 à 30°; ils notent une plus grande multiplication des cellules de levure et une augmentation de la quantité d'alcool du milieu.

A l'occasion d'un travail d'ensemble sur l'action de quelques charbons sur les phénomènes de la vie (⁴), j'ai étudié l'influence de ces charbons sur la fermentation alcoolique, sans connaître d'ailleurs les travaux cités plus haut.

J'ai d'abord constaté l'activation du dégagement de CO^2, lorsque du charbon activé ou non activé, à la dose de 1 pour 100, est introduit dans le milieu en fermentation (solution de saccharose à 10 pour 100, ensemencée avec 0,6 à 2,5 pour 100 de levure pressée et maintenue à 30° environ). Au bout de 3 heures, l'augmentation du CO^2 va de 15 à 40 pour 100.

Dans les expériences suivantes, j'ai recherché comment la levure utilise le sucre lorsqu'elle se trouve en présence de charbon, et en même temps que le sucre utilisé, j'ai dosé l'alcool formé (⁵).

La fermentation est faite dans des flacons de 150^{cm^3} à large goulot, maintenus pendant 4 à 6 heures à 30-33°. Dans chaque flaçon, on introduit 100^{cm^3} de solution sucrée à 10 pour 100, le charbon et la levure pressée en quantités convenables. Les flacons témoins, préparés de la même façon, ne contiennent pas de charbon. La fermentation terminée, le liquide, légèrement alcalinisé à la soude, est centrifugé puis conservé à la glacière. Les dosages de sucre se font par la méthode de G. Bertrand, ceux d'alcool par la méthode Martin et Boidin (⁶).

Les charbons purifiés, utilisés à la dose de 1 pour 100, sont un charbon activé provenant de naphtaline, un charbon de noix de coco activé et le même sans activation, et, comme charbon pratiquement privé de matières minérales (0,2 pour 100), le noir d'acétylène.

(³) *Boll. Soc. intern. Microbiol., Sez. Ital.*, **7**, 1935, p. 331-335.

(⁴) *Comptes rendus*, **205**, 1937, p. 1469; **206**, 1938, p. 1051.

(⁵) En fait les substances volatiles passant à la distillation et oxydables par l'acide chromique.

(⁶) *Ann. Brass. Dist.*, **23**, 1924-1925, p. 1925.

Les premières recherches ayant montré que l'influence du charbon varie avec la quantité de levure utilisée, j'ai étudié la fermentation en fonction de la quantité de levure. Les quantités de levure employées ont été : $0^g,5$, 2^g, 4^g et 6^g pour 100^{cm^3} de liquide. Des expériences effectuées, je déduis les conclusions suivantes :

1° Des charbons introduits à la dose de 1 pour 100 dans une fermentation alcoolique modifient la consommation du sucre ainsi que la quantité d'alcool formé.

2° A un moment donné de la fermentation, cette influence dépend de la quantité de levure utilisée pour l'ensemencement. Pour de faibles quantités de levure, on a constaté une augmentation de la consommation du sucre allant jusqu'à 90 pour 100.

3° Des charbons de nature et propriétés différentes exercent une action différente. Les charbons activés modifient la fermentation d'une manière plus intense que les charbons non activés. En général la quantité d'alcool formé ne correspond pas à celle du sucre consommé. Seul le noir d'acétylène a augmenté la production d'alcool parallèlement à la consommation du sucre.

4° En augmentant la quantité de charbon, soit en passant de 1 à 3 ou 4 pour 100, les résultats ont été plus accentués.

5° Le rapport alcool formé/sucre consommé, qui augmente à mesure que la quantité de levure passe de $0^g,5$ à 4^g ou 5^g pour 100, s'accroît aussi d'une façon régulière en présence de charbon ; mais dans ce cas la valeur de ce rapport reste inférieure à la valeur du rapport dans la fermentation témoin. Les charbons activés sont ceux qui diminuent le plus ce rapport. Par contre, en présence de noir d'acétylène le rapport alcool formé/sucre consommé se maintient à une valeur comparable à celle du témoin, quelle que soit la quantité de levure introduite.

MICROBIOLOGIE. — *Le rôle d'une membrane microbienne dans l'efficacité des peintures destinées à protéger les carènes de bateaux contre les organismes encrassants.* Note de MM. **René Herpin** et **René Duliscouet**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'un de nous a donné les premiers résultats obtenus concernant la nature et le rôle des organismes déterminant la salissure des coques de bateaux, ainsi que les époques de leur fixation [1].

---

(1) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1004 et 1142.

Ces premières recherches avaient été faites en immergeant des cadres contenant des lames de verre à préparations microscopiques.

Poursuivant ces études, de nouveaux cadres furent immergés, contenant, alternant avec des lames de verre, des plaques métalliques peintes avec les peintures réglementaires en usage dans la Marine. Le but était d'étudier le degré et la durée de ces peintures.

Les lames de verre s'encrassèrent rapidement, malgré le voisinage de peintures à forte toxicité, alors que les plaques peintes restèrent, pendant trois mois environ, indemnes de tout organisme visible à l'œil nu ou à la loupe.

Et cependant les organismes fixés sur le verre (Ascidies, Hydraires), venant à s'accroître, ne tardèrent pas à venir au contact des plaques peintes distantes de 7^{mm} seulement et ne parurent pas en souffrir.

L'efficacité indéniable, mais limitée dans le temps, des peintures toxiques devait donc tenir à d'autres causes qu'à leur toxicité.

Or, sur les plaques peintes et au bout de quelques semaines, il se développe un voile gluant, d'abord mince, puis s'épaississant au point de devenir une véritable membrane susceptible de se déchirer.

Cette membrane se développe inégalement sur diverses peintures toxiques ou non toxiques. Des observations faites sur des plaques beaucoup plus étendues montrent que là où ce voile existe, il n'y a pas d'encrassement, et que des organismes se fixent lorsqu'il n'existe pas encore ou lorsqu'il est disparu.

Une large plaque ayant été peinte en trois bandes avec deux peintures différentes, que nous désignerons conventionnellement par A et B, la bande médiane (A) s'est recouverte d'un voile épais et est restée complètement exempte de balanes, alors que les bandes latérales (B) dépourvues de membranes étaient complètement couvertes de ces Cirripèdes, *sauf sur une zone étroite, large de quelques centimètres seulement et située en bordure de la bande médiane.*

Dans cette zone, où la membrane de A avait débordé sur B en s'atténuant progressivement, les balanes se sont fixées plus tardivement et contrastent par leur petite taille avec celles couvrant le reste des bandes latérales. Ces deux peintures, de composition différente, étaient l'une et l'autre toxiques.

Signalons enfin que les peintures sur lesquelles il ne se développe aucun voile (B, coaltar) ont une bonne tenue vis-à-vis de la corrosion.

Ce voile paraissant d'origine microbienne, nous nous sommes associés

entre zoologiste et bactériologiste pour étudier sa nature, son rôle et les conditions de son établissement.

Nature du voile. — Nous en avons suspecté la nature microbienne en procédant à son examen microscopique.

Ce voile, qui se présente sous l'aspect d'une membrane gélatineuse, renferme des boues dans lesquelles vivent quelques Infusoires et Flagellés ainsi que des Bactéries, qui, morphologiquement, appartiennent à deux groupes. On y trouve en effet des bacilles longs, mobiles, gram positif, en très grand nombre et des bactéries présentant soit l'aspect coccobacillaire à gram positif, soit celui de bacilles trapus, sporulés.

L'isolement par cultures sur divers milieux nous a permis d'identifier ces germes qui sont, le premier, le *Bacillus subtilis*, flore habituelle des eaux polluées; le deuxième, des bacilles strictement anaérobies sporulés, produisant des dégagements gazeux à odeur putride, qui bactériologiquement peuvent être rangés dans la classe du *Bacillus sporogenes*, microbe faisant fréquemment partie de la flore intestinale.

Le rôle *antifouling* de cette membrane microbienne peut s'expliquer dans une certaine mesure par le fait qu'elle constitue un substratum peu consistant, assez peu favorable à la fixation des larves. Cependant nous avons parfois observé, quoique assez rarement, la fixation de très jeunes balanes sur ces voiles microbiens. D'autre part le *Bacillus subtilis*, étant extrêmement avide d'oxygène, crée dans son voisinage un milieu particulièrement défavorable au développement de tout organisme aérobie.

Enfin, si, malgré la pauvreté du milieu en oxygène, de jeunes balanes avaient pu se fixer et continuer leur développement, le peu de consistance de la membrane, la facilité avec laquelle elle se déchire, pourraient amener leur chute avant l'instant où les sécrétions calcaires de l'animal traversant le voile microbien arrivent au contact de la peinture et y adhèrent fortement.

A 15^{h}20^{m} l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15^{h}30^{m}.

A. Lx.

ERRATA.

—

(Séance du 13 juin 1938.)

Note de M. *Jacques de Lassus Saint-Genies*, Sur les conditions de la projection correcte des films gaufrés :

Page 1805, aux 7e, 6e et 5e lignes du bas de la page, *au lieu de* Dans l'intervalle de ces deux pinceaux, elle est visiblement fonction linéaire de la tangente du demi-angle d'incidence, *lire* Dans l'intervalle .... du demi-angle d'incidence plus ou moins l'angle *i*.

(Séance du 20 juin 1938.)

Note de M. *André Raskin*, Sur la réalisation d'un générateur à haute tension et à grand débit :

Page 1885, lignes 4 et 5, *au lieu de* 250 mA et 500 mA, *lire* 250 microampères et 500 microampères.